

TREBALL FI DE GRAU

**Grau en Enginyeria de Materials**

**EFFECTE SOBRE LA INTEGRITAT MECÀNICA DE CARBURS  
CEMENTATS ENFRONT A LA CORROSIÓ**



**Memòria i Annexos**

<b>Autor:</b>	Josep Maria Pons Portella
<b>Director:</b>	Gemma Fargas Riba
<b>Co-Director:</b>	Yafeng Zheng
<b>Convocatòria:</b>	Maig 2019



## Resum

El metall dur és un material compost format per una fase ceràmica i una altra de metàl·lica, fet que el converteix en un dels candidats més utilitzats en un gran nombre d'aplicacions entre les que destaquen les indústries de mecanitzat, la mineria i tot tipus de treballs d'excavació. Aquest tipus de materials es caracteritzen per presentar una excel·lent combinació de propietats com són la resistència al desgast i la tenacitat a fractura així com la seva elevada duresa.

En aquest Treball de Final de Grau, s'avalua la resistència a la corrosió del metall dur en medi àcid, neutre i alcalí i el seu efecte sobre les propietats mecàniques. La qualitat de metall dur que s'estudia presenta una fase metàl·lica formada per níquel i crom. Els resultats es comparen amb estudis previs basats amb qualitats de metall dur amb diferent microestructura (mida de gra de la fase ceràmica) i lligand (composició química del metall: Co, Ni). Per fer-ho, es duen a terme assaigs d'immersió amb la finalitat de determinar la velocitat de corrosió i assaigs electroquímics de polarització anòdica. La influència de la corrosió sobre les propietats mecàniques es dur a terme mitjançant assaigs de duresa i de resistència a la flexió.

Els resultats posen de manifest que en medi àcid la velocitat de corrosió és més elevada en comparació al medi neutre o bàsic independentment de la microestructura i del tipus de lligand que presenti el metall dur. Per a les condicions estudiades, el níquel presenta una millor resistència a la corrosió que el cobalt, en medi neutre inclús, la composició química del lligand passa a ser més determinant que la mida de gra del carbur. La presència de crom ja sigui tant en el cobalt com en el níquel comporta una reducció significativa de les velocitats de corrosió tan en medi àcid com neutre. Per altra banda, l'efecte de la corrosió provoca una pèrdua progressiva de duresa i de resistència a la flexió a mesura que augmenta el temps en contacte amb el medi corrosiu. És important destacar, que tot i que la qualitat de metall dur amb níquel com a lligand presenta inicialment valors inferiors de duresa aquesta és la que experimenta una menor reducció.

## Resumen

El metal duro es un material compuesto formado por una fase cerámica y otra de metálica, esto lo convierte en uno de los candidatos más utilizados en un gran número de aplicaciones entre las que destacan las industrias de mecanizado, la minería y todo tipo de trabajos de excavación. Este tipo de materiales se caracteriza por presentar una excelente combinación de propiedades como son la resistencia al desgaste i la tenacidad a fractura así como su elevada dureza.

En este Trabajo de Fin de Grado, se evalúa la resistencia a la corrosión del metal duro en medio ácido, neutro i alcalino i su efecto sobre las propiedades mecánicas. La calidad de metal duro que se estudia presenta una fase metálica formada por níquel y cromo. Los resultados se comparan con estudios previos basados en calidades de metal duro con diferente microestructura (tamaño de grano de la fase cerámica) y el ligante (composición química del metal: Co, Ni). Para hacerlo, se llevan a cabo ensayos de inmersión con la finalidad de determinar la velocidad de corrosión y ensayos electroquímicos de polarización anódica. La influencia de la corrosión sobre las propiedades mecánicas se lleva a cabo mediante ensayos de dureza y resistencia a flexión.

Los resultados evidencian que en medio ácido la velocidad de corrosión es mucho más elevada en comparación con los medios neutro o básico independientemente de la microestructura y del tipo de ligante que presente el metal duro. Para las condiciones estudiadas, el níquel presenta una mejor resistencia a corrosión que el cobalto, en medio neutro incluso, la composición química del ligante pasa a ser más determinante que el tamaño de grano del carburo. La presencia de cromo ya sea tanto en el cobalto como en el níquel supone una reducción significativa de las velocidades de corrosión tanto en medio ácido como neutro. Por otro lado, el efecto de la corrosión provoca una pérdida progresiva de dureza y resistencia a flexión a medida que aumenta el tiempo de contacto con el medio corrosivo. Es importante destacar, que aun que la calidad del metal duro con níquel como ligante presenta inicialmente valores inferiores de dureza, esta es la que experimenta una menor reducción.

## Abstract

Hard metal is a compound material formed out of a ceramic phase and a metallic one, this makes it a well used example for a great number of applications like mechanizing industries, mining and any kind of digging work. This kind of material is known for having an excellent combination of properties as wear resistance and fracture toughness as well as its hardness.

In this Degree's Final Project, the corrosion resistance of hard metal in acid, basic and neutral media is evaluated, as well as its effect on mechanical properties. The grade of hard metal studied is formed out of a nickel and chromium metallic phase. Results were compared to previous studies about other grades of hard metal with different microstructure (grain size of the ceramic phase) and the binder (chemical composition of the metal: Co, Ni). To do so, immersion tests were carried out to prove the corrosion speed and electrochemical anodic polarization tests. The influence of the corrosion on mechanical properties was proved on hardness and flexure strength essays.

Results show that in acid media corrosion speed is higher compared to neutral and basic media, regardless of the microstructure and the kind of binder in the hard metal. For the studied conditions, nickel shows a better corrosion resistance than cobalt, even in neutral media, the chemical composition of the binder gets more important than carbide's grain size. The presence of chromium in both cobalt and nickel involves a significant reduction of corrosion speeds in acid and neutral media. On the other hand, the effect of corrosion involves a progressive loss of hardness and flexure strength as the contact time with the corrosive media increases. It's important to highlight, that even the grade with nickel as binder has lower initial hardness values, this is the one with the less reduction.



## Agraïments

M'agradaria agrair tota l'ajuda que he rebut per part de la meva directora, la Dra. Gemma Fargas i del meu co-director Yafeng Zheng, a tot el departament CIEFMA i als tècnics i companys de laboratori.

Especialment vull agrair als meus pares, a qui dedico aquest projecte i tota la meva carrera professional, al cap i a la fi, tot és gràcies a ells. Al meu germà, per tenir tanta paciència i sempre estar disposat a ajudar-me en tot el que ha pogut i més, donar-me bons consells i fotre'm les bronques que em feien falta quan em baixaven els ànims i em mancaven les ganes, la constància és una gran virtut i molts cops la donem per suposada. Miquel, pare, mare, gràcies de tot cor per tot.







# Índex

<b>RESUM</b>	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>AGRAÏMENTS</b>	<b>V</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>3</b>
1.1. Objectius del treball .....	3
1.2. Abast del treball .....	3
<b>2. ESTAT DE L'ART</b>	<b>5</b>
2.1. Metall dur o carburs cementats (WC-Lligant) .....	5
2.1.1. Definició .....	5
2.1.2. Microestructura .....	5
2.1.3. Propietats .....	8
2.1.4. Producció .....	13
2.1.5. Aplicacions .....	14
2.2. Corrosió .....	15
2.2.1. Corrosió dels carburs cementats .....	16
2.2.2. Corrosió vs. Propietats mecàniques .....	18
2.2.3. Millora de la resistència a corrosió .....	19
<b>3. MÈTODE EXPERIMENTAL</b>	<b>21</b>
3.1. Material d'estudi .....	21
3.2. Preparació de mostres .....	21
3.3. Caracterització .....	25
3.3.1. Microestructura .....	25
3.3.2. Densitat .....	27
3.3.3. Duresa .....	27
3.3.4. Tenacitat a fractura .....	28
3.3.5. Resistència a flexió .....	29
3.4. Corrosió .....	29
3.4.1. Assaig d'immersió .....	29
3.5. Caracterització de la corrosió .....	31
3.5.1. Dany induït per corrosió .....	31

3.5.2. Propietats mecàniques .....	31
<b>4. RESULTATS .....</b>	<b>33</b>
4.1. Caracterització .....	33
4.2. Corrosió.....	34
4.3. Propietats mecàniques després de corrosió.....	38
4.3.1. Efecte de la corrosió sobre la microestructura. Anàlisi DRX. ....	39
4.3.2. Duresa després de corrosió. ....	40
4.3.3. Resistència a flexió. ....	42
4.3.4. Càrrega crítica. ....	43
<b>5. ANÀLISI DEL IMPACTE AMBIENTAL .....</b>	<b>47</b>
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>49</b>
<b>PRESSUPOST I/O ANÀLISI ECONÒMICA .....</b>	<b>51</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>55</b>
<b>ANNEX A .....</b>	<b>57</b>





## 1. Introducció

En el present projecte de final de grau, es pretén estudiar l'efecte que té sobre el metall dur (WC-Co/Ni) la corrosió en diferents medis, tant àcids, bàsics com neutres. Es compararan diferents graus del material, variant composició química y mida de gra. L'objectiu fonamental del treball és definir quin dels graus té un millor comportament front a la corrosió, és a dir, quin material es veu menys afectat, referent a propietats mecàniques i comportament en servei, després de ser sotmès a corrosió. Per tal de poder determinar el millor grau, s'han establert una sèria de proves comparatives, incloses en l'estudi. Aquest projecte va lligat a la tesis doctoral realitzada pel doctorant Yafeng Zheng en el departament CIEFMA de la UPC, per aquest motiu, les conclusions extretes dels assajos presentats són parcials, pel mateix motiu s'utilitzen dades i resultats d'anteriors projectes.

### 1.1. Objectius del treball

En aquest treball s'avalua la resistència a la corrosió d'una qualitat de metall dur que presenta un lligand de níquel-crom i el seu efecte sobre les propietats mecàniques. A continuació es citen els objectius:

- Analitzar l'efecte del pH del medi en el comportament a corrosió del metall dur mitjançant la mesura de la velocitat de corrosió, a partir d'assajos d'immersió, i assajos electroquímics.
- Determinar la pèrdua de propietats mecàniques comparant mostres no-corroïdes i corroïdes a partir d'assaig de duresa i de resistència a la flexió.
- Comparar els resultats obtinguts amb estudis previs on s'han avaluat qualitats de metall dur amb diferent microestructura i composició química del lligand.

### 1.2. Abast del treball

Aquest treball permet posar de manifest la influència de la microestructura i de la composició química del lligand en la resistència a la corrosió del metall dur en diferents medis. Al mateix temps, pretén evidenciar com el dany com el dany introduït com a conseqüència de la corrosió, efecte a les propietats mecàniques.



## 2. Estat de l'art

### 2.1. Metall dur o carburs cementats (WC-Lligant)

#### 2.1.1. Definició

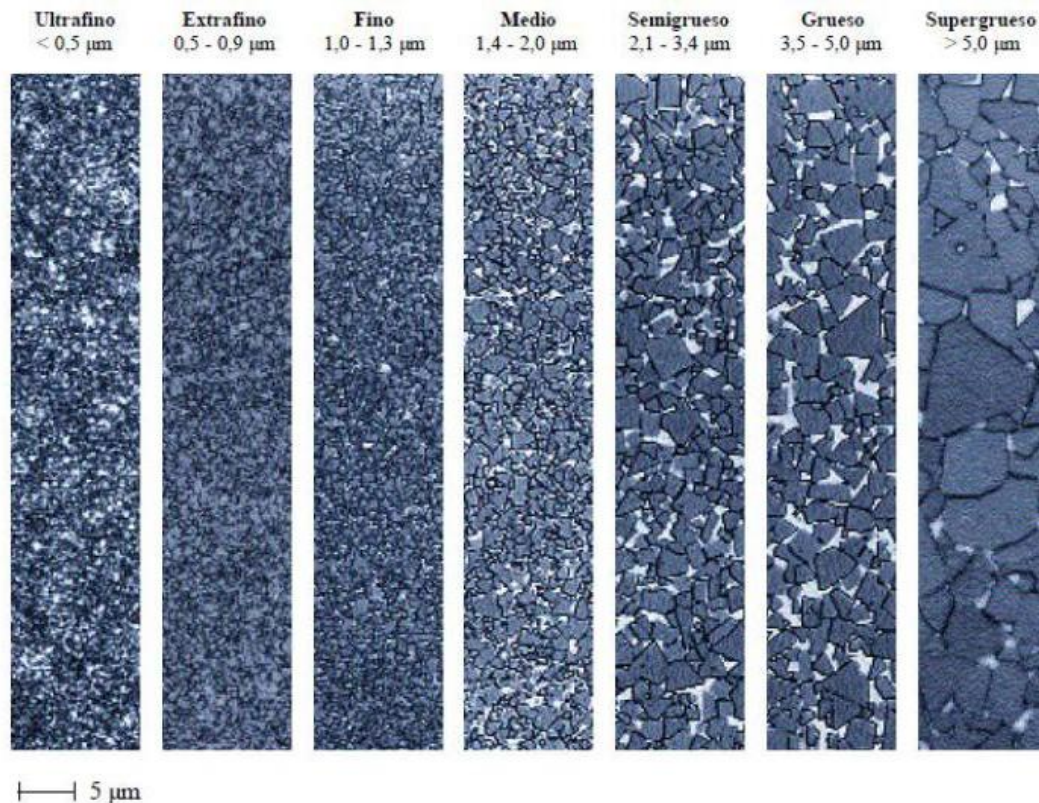
Si es volen definir els materials compostos, un gran i clar exemple són els carburs cementats, aquest material és molt preuat per la interessant combinació de propietats mecàniques que presenta. Unifica el millor de cada família de materials, els ceràmics i els metàl·lics.

El metall dur està format per dues fases, una metàl·lica, que fa el paper de lligant i aporta tenacitat, i una de ceràmica que representa el percentatge més gran i aporta la duresa que dona nom al material. Existeixen diverses combinacions de carburs (de Ti, Ta, o en el nostre cas, W) i lligants (majoritàriament Co o Ni) que amb combinació amb els elements d'aliatge conformen un ampli espectre de propietats i característiques [1].

Aquestes característiques fan que sigui un material molt utilitzat en mecanitzat de metalls, construcció i sobretot en mineria i processat de materials durs. Totes aplicacions que requereixen alta duresa, resistència al desgast, resistència a corrosió (aquest tipus d'operacions esmentades comporten contacte amb líquids refrigerants o de neteja que acostumen a ser corrosius), cert caràcter refractari (la fricció comporta augment de temperatura) i dimensions reduïdes de les eines, normalment no es fabriquen peces massives de metall dur[2].

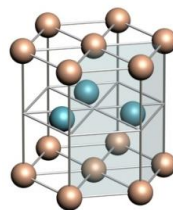
#### 2.1.2. Microestructura

En el cas del metall dur més simple, es tenen dues fases; la ceràmica, que anomenarem  $\alpha$  i la metàl·lica, que designarem com  $\beta$ . La realitat és que sempre hi ha terceres i quartes fases. Dos materials amb els mateixos percentatges de les mateixes fases però amb diferents mides de gra del carbur poden tenir propietats mecàniques tant diferents com dos metalls durs amb diferents elements lligants. Aquesta variació de mida, que s'anomenarà  $d_{WC}$  pot oscil·lar entre 1-10  $\mu m$  (**Figura 1**). [3]



**Figura 1.** Mides de gra dels carburs cementats de Sandvik-Hyperion. [4]

La fase ceràmica  $\alpha$  està composta pel carbur metàl·lic, en el nostre cas de tungstè, aquest té una estructura cristal·lina HCP (**Figura 2**), un elevat punt de fusió, de aproximadament 2800°C, cosa que li dóna el caràcter refractari típic dels ceràmics i una estabilitat química molt preuada per les aplicacions que utilitzen el material. Aquesta és la fase majoritària, representa entre el 70 i el 95% del pes total.



**Figura 2.** Estructura cristal·lina HCP típica del tungstè. [5]

La fase metàl·lica  $\beta$  representa el lligant, normalment s'utilitzen aliatges de Co o Ni. També es poden trobar fases lligants compostes de Mo, Fe i aliatges d'aquests metalls. Aquesta fase aporta tenacitat al conjunt. A més, es dissolen altres elements d'aliatge com el Cr, per tal d'aportar una millora en propietats específiques com la resistència a corrosió.



Existeix una tercera fase que anomenarem  $\gamma$ , aquesta està formada per carburs minoritaris que poden ser de Ti, Ta, V o Nb. S'inclouen principalment per mantenir les propietats a altes temperatures, estabilitat tèrmica, millorar resistència a la oxidació i impedir problemes microestructurals en servei. [6][4]

Els paràmetres determinants de la microestructura són els següents:

- El percentatge en volum que relaciona les fases ceràmica i metàl·lica ( $V_{Co}$ ). Es calcula en base al lligant. A més metall, més tenacitat i menys duresa i viceversa. Es determina segons la equació (1).  $V_{Co}$  representa el contingut en volum de fase metàl·lica,  $V_{Co}^{wt}$  identifica el contingut en pes de lligant,  $\rho_{WC}$  es refereix a la densitat del WC i  $\rho_c$  a la densitat experimental del material compost.

$$V_{Co} = \frac{1 + \frac{1 - V_{Co}^{wt}}{V_{Co}^{wt} \rho_{WC}} (\rho_{WC} - \rho_c)}{1 + \frac{1 - V_{Co}^{wt}}{V_{Co}^{wt}}} \quad (1)$$

- La mida de gra de la fase ceràmica ( $d_{WC}$ ). Es, juntament amb la composició, un dels paràmetres característics dels diferents graus del material. Com menor  $d_{WC}$  major duresa i menor tenacitat.
- La contigüitat ( $C_{WC}$ ) s'entén com la fracció d'àrea específica superficial de la fase ceràmica compartida entre si per la mateixa fase o quant contacte existeix entre grans. Es calcula segons la equació (2).  $N_{WC/WC}$  són les intercares de WC/WC contingudes en una unitat de longitud en una línia traçada sobre una micrografia del material;  $N_{WC/Co}$  representa el mateix però amb WC/Co.

$$C_{WC} = \frac{2 \cdot N_{WC/WC}}{2 \cdot N_{WC/WC} + N_{WC/Co}} \quad (2)$$

- El recorregut lliure mig del cobalt, representat com  $\lambda_{Co}$ , expressa la mida de les zones de la fase metàl·lica, en el nostre cas del cobalt o el níquel. Al tractar-se d'un material compost amb una fase predominant (el WC) l'equació que regeix és la 3, la nomenclatura és la mateixa que en les equacions ja explicades.

$$\lambda = d_{Co} = \frac{1}{1-C} \cdot \frac{V_{Co}}{V_{WC}} \cdot d_{WC} \quad (3)$$

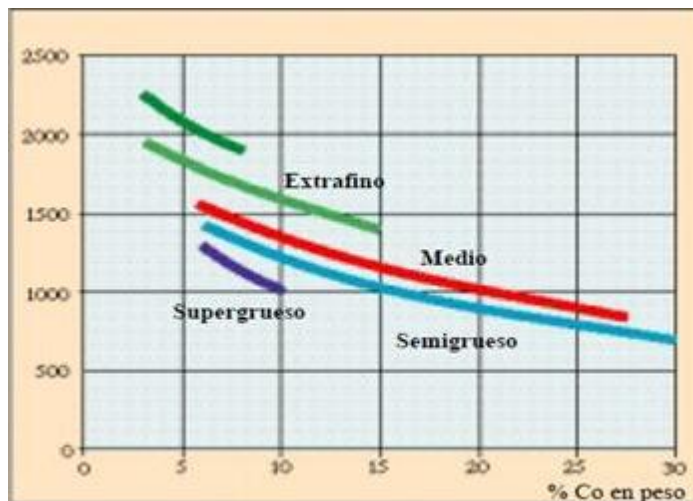
Generalment, es suficient especificar alguns d'aquest paràmetres o tots per caracteritzar la microestructura del material. En el cas d'aquest projecte, els graus s'han especificat mitjançant la mida de gra (**UltraFine**, **Fine**, **Medium** o **Coarse**) i el percentatge i naturalesa del lligant. [7]

### 2.1.3. Propietats

Els carburs cementats són un tipus de materials molt interessant per les seves propietats, al ser un material compost per fases ceràmica i metàl·lica, la suma de propietats es pot considerar molt bona o, si més no, molt constructiva.

#### *Duresa*

Es pot dir que la duresa és la propietat més característica dels carburs cementats, està fortament definida per dos factors principals, la mida de gra de la fase ceràmica i la quantitat de lligant present en el material. Com més fi és el gra, major serà la duresa, i com més lligant, menor és la duresa. En la **Figura 3** es pot observar la variació de duresa segons els paràmetres.



**Figura 4.** Variació de la duresa segons la mida de gra en funció de la quantitat de lligant. [4]

#### *Tenacitat*

La tenacitat es pot entendre com la propietat que fa del metall dur un material compost tant preuat. Quan es treballa amb materials tan durs com el que es tracta, la fragilitat és un dels problemes en servei, per això, al ser un material majoritàriament ceràmic i a la vegada notablement tenaç, és molt valorat en la indústria. Els paràmetres que afecten aquesta propietat són els mateixos que per la duresa, mida de gra i quantitat de lligant, però afecten de forma contrària, a major mida de gra i major quantitat de lligant, major tenacitat.

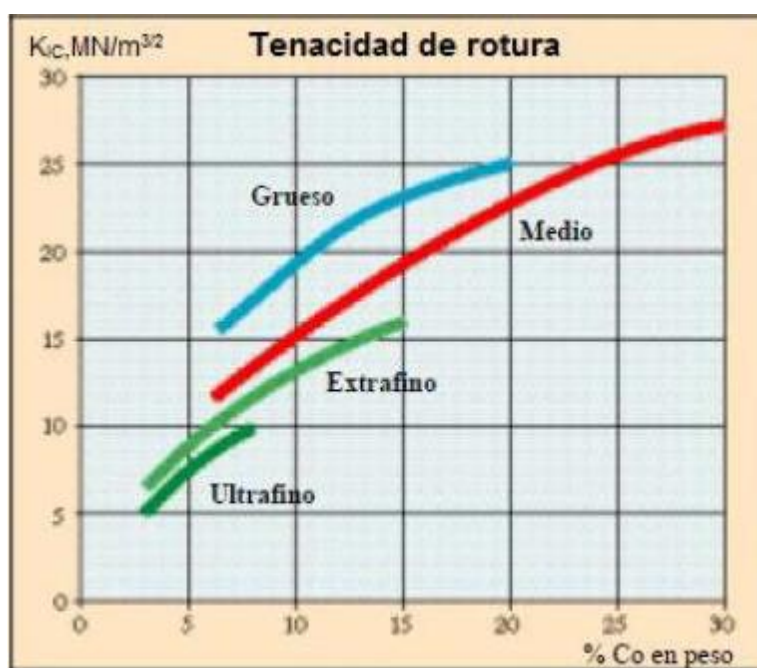
#### *Comportament a fractura*

S'ha explicat que es tracta d'un material molt dur i, tot i que no tant com les ceràmiques pures, fràgil. És certament tenaç, el que significa que absorbirà energia abans de trencar sense gairebé arribar a la

deformació plàstica abans de fracturar. Quan fracturi ho farà de forma fràgil, i normalment a partir de defectes que existien abans de l'aplicació de l'esforç.

El paràmetre que s'utilitza per caracteritzar el comportament a fractura dels materials es el factor d'intensitat de tensions crític  $K_{IC}$  que ve condicionat per: microestructura, velocitat de deformació i estat de tensions (deformació o tensió plana). La tenacitat a fractura, coneguda com  $K_{IC}$  representa el valor crític de  $K_{IC}$  en deformació plana i tensió aplicada en mode I (**Figura 5**), aquest valor és molt utilitzat per realitzar previsions del comportament dels materials ja que es un factor intrínsec del material determinat per l'equació 4.

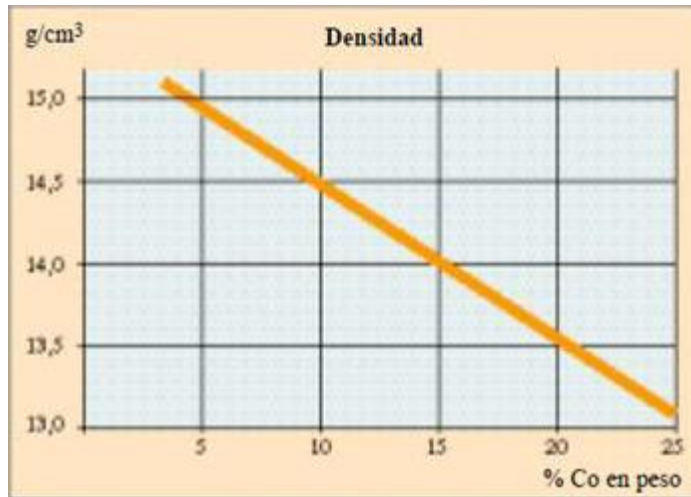
$$K_{IC} = Y\sigma_r\sqrt{\pi a_c} \quad [MPa\sqrt{m}] \quad (4)$$



**Figura 5.** Variació de  $K_{IC}$  en funció del contingut de lligant per diverses mides de gra. [4]

### Densitat

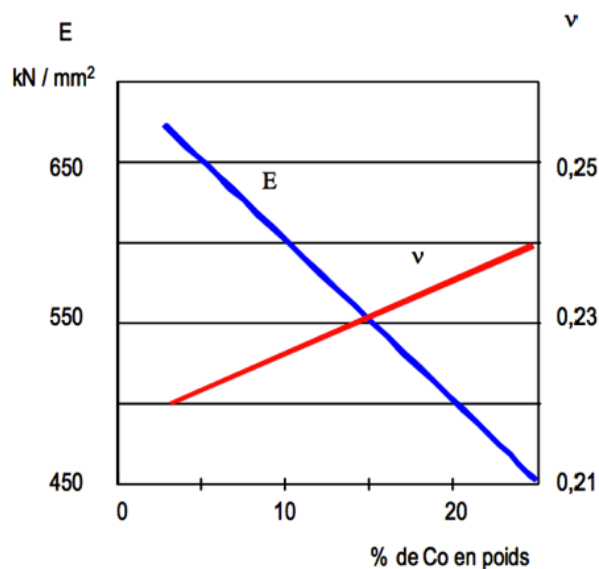
En el cas del metall dur la densitat depèn fortament de la proporció de les fases (**Figura 6**) ja que la densitat de cada una és molt diferent ( $\rho_{WC}=15.7 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{Co}=8.9 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{Ni}=8.9 \text{ g/cm}^3$ ). La porositat no té un efecte rellevant ja que és mínima.



**Figura 6.** Variació de la densitat en funció de la quantitat de lligant. [4]

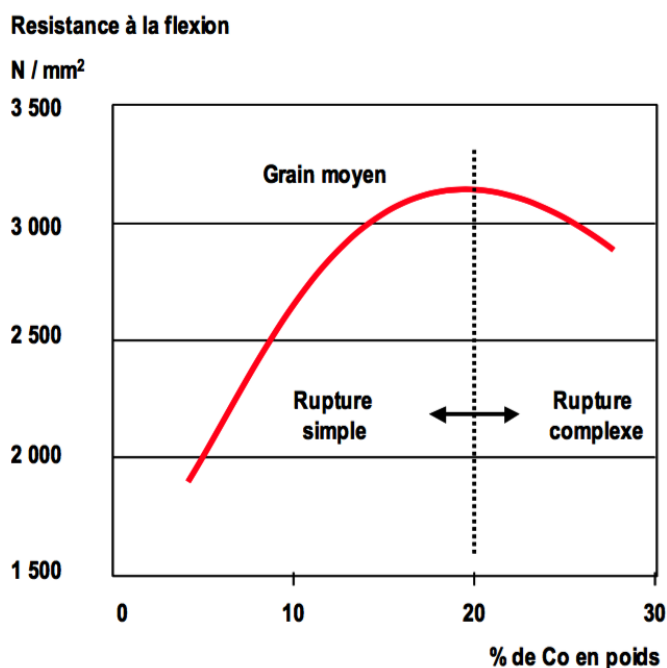
#### Mòdul de Young (E)

Pels carburs cementats el E és realment elevat, això fa que sigui un material molt rígid, en concordança amb les altres propietats. Com és en gran part ceràmic, aguanta molt bé a compressió i a flexió flaqueja. La variació en el valor d'aquesta propietat està marcada per la quantitat de lligant present en la composició, en la **Figura 7** es pot observar la relació entre el mòdul de Young, el coeficient de Poisson i la quantitat de lligant en el sistema.



**Figura 7.** Variació del Mòdul de Young i del coeficient de Poisson en funció del lligant. [8]

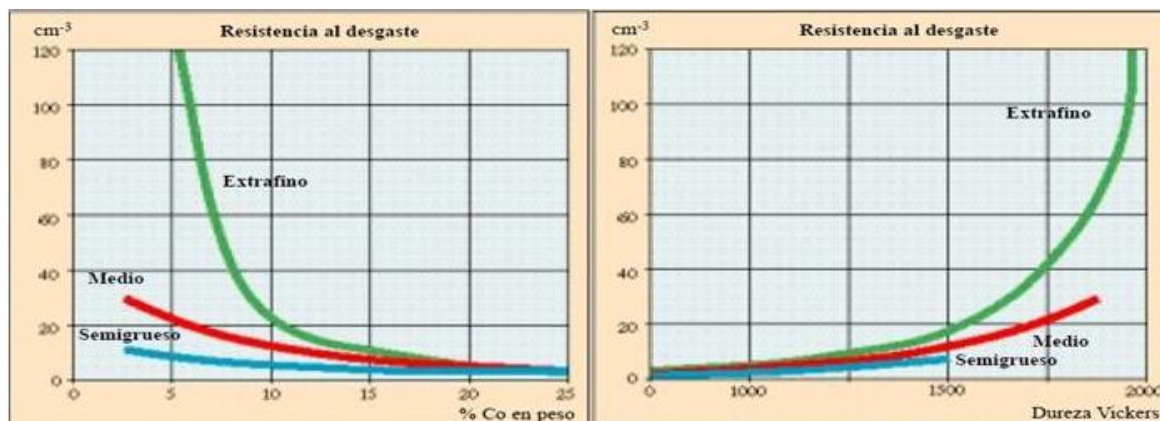
Com en les altres propietats, la clau està en la mida de gra i la proporció de lligant. Gra fi i poc lligant, i per tant més contacte entre els carburs, donen bona resistència a compressió. La resistència a flexió té un punt òptim en una certa proporció lligant-ceràmic depenent d'altres condicions, en la Figura 8 es pot observar un exemple amb Co com a lligant d'aquest fenomen.



**Figura 8.** Resistència a flexió en funció del percentatge de lligant, existeix un punt òptim en la composició.[8]

#### *Resistència al desgast*

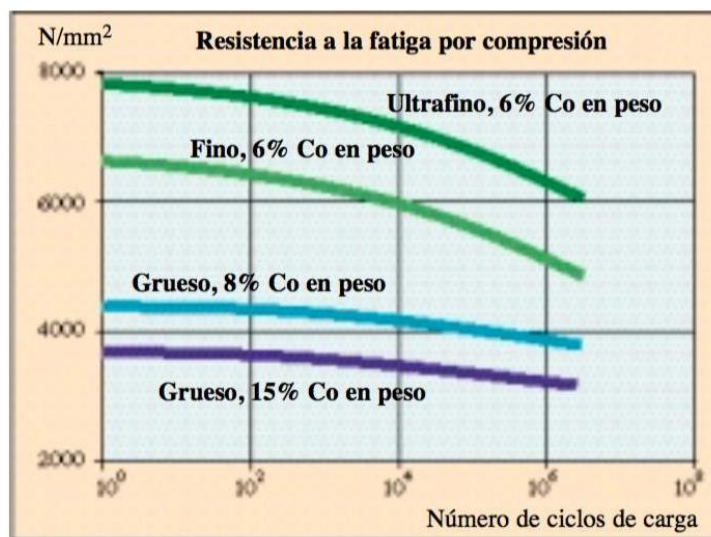
Aquesta és la propietat que es veu més beneficiada pel fet de tractar-se d'un material compost metàl·lic-ceràmic. La fricció i la abrasió no suposen un gran problema per aquest material, en primer lloc, donada la seva elevada duresa, hi ha pocs materials que el puguin desgastar. El cas és que depèn principalment de la quantitat de lligand i la seva naturalesa i en menor mesura, de la mida de gra del WC. En les imatges de la **Figura 9** es pot observar la relació entre duresa i quantitat de lligant amb la resistència al desgast per diferents mides de partícula.



**Figura 9.** Resistències al desgast en funció de: a la dreta, de la duresa i a l'esquerra, del percentatge de lligant.[4]

### Resistència a fatiga

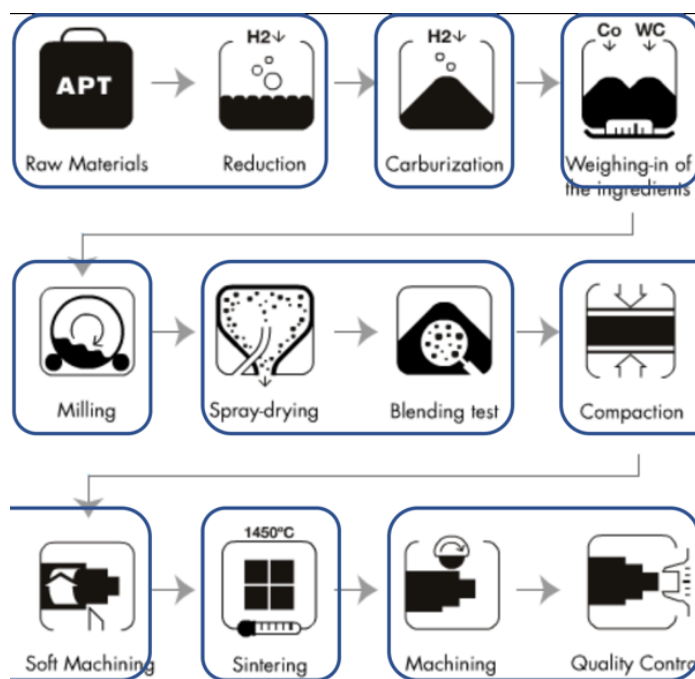
La fatiga no és una propietat molt rellevant per aquest tipus de material, ja que les problemàtiques sorgides durant el servei o les raons de ruptura i degradació són altres. Com s'ha comentat amb totes les altres propietats, la mida de gra fina aporta millor comportament a fatiga, i la addició de lligant actua en detriment d'aquesta propietat, a la **Figura 10** es detalla l'efecte sobre la resistència a fatiga de la mida de gra i la quantitat de lligant de forma molt clara.



**Figura 10.** Resistència a la fatiga per compressió. [4]

## 2.1.4. Producció

L'obtenció del metall dur pot ser molt laboriosa, en la **Figura 11** es poden veure tots els passos que es poden arribar a seguir per elaborar el material per la seva aplicació final, molts d'aquest passos no són primordials. Per explicar-lo de forma clara, es pot entendre en dues fases generals, en primer lloc la obtenció dels dos components que conformen el material, i en segon lloc la conformació del material.

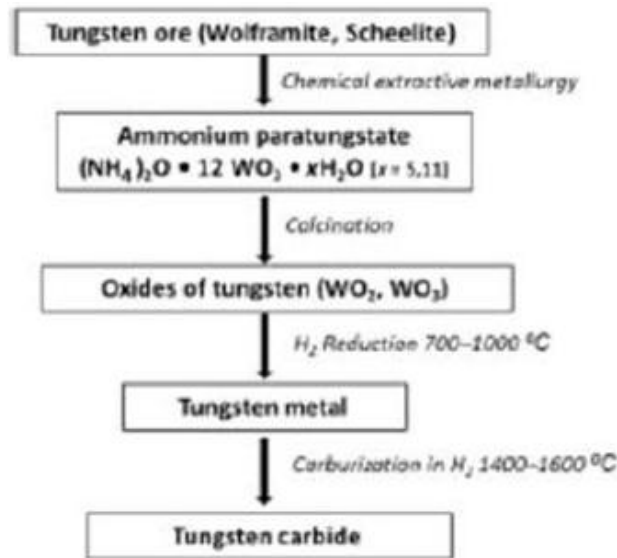


**Figura 11.** Procés detallat per l'obtenció de carburs cementats, des de la matèria prima fins el control de qualitat.[9]

### *Obtenció dels materials*

Per una banda s'obté el tungstè (W). El procés comença amb el tractament del mineral o matèria prima, el tungstè s'extreu principalment de la Wolframita (que comprèn des de la Ferberita ( $\text{FeWO}_4$ ) fins la Hübnerita ( $\text{MnWO}_4$ )) i la Scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ), aquests minerals es dissolen i purifiquen en una solució de sosa càustica, d'aquí s'obté parawolframat d'amoni (APT) una sal composta d'amoni i tungstè (wolframi=tungstè).

Mitjançant un tractament de dissolució, precipitació i separació es descompon la sal per tenir triòxid de tungstè que serà escalfat de nou per tenir pols de tungstè d'alta puresa que finalment serà carbonitzat per crear el carbur de tungstè. A la **Figura 12** es pot observar el procés separat en cinc etapes ben diferenciades. [10]



**Figura 12.** Procés d'obtenció esquematitzat en cinc etapes generals.[8]

Per l'altra banda, es té el lligant metàl·lic, Cobalt o Níquel, que s'obtenen per vies tradicionals.

Un cop es tenen els dos components, el procés a seguir es el típic en materials obtinguts a partir de pols:

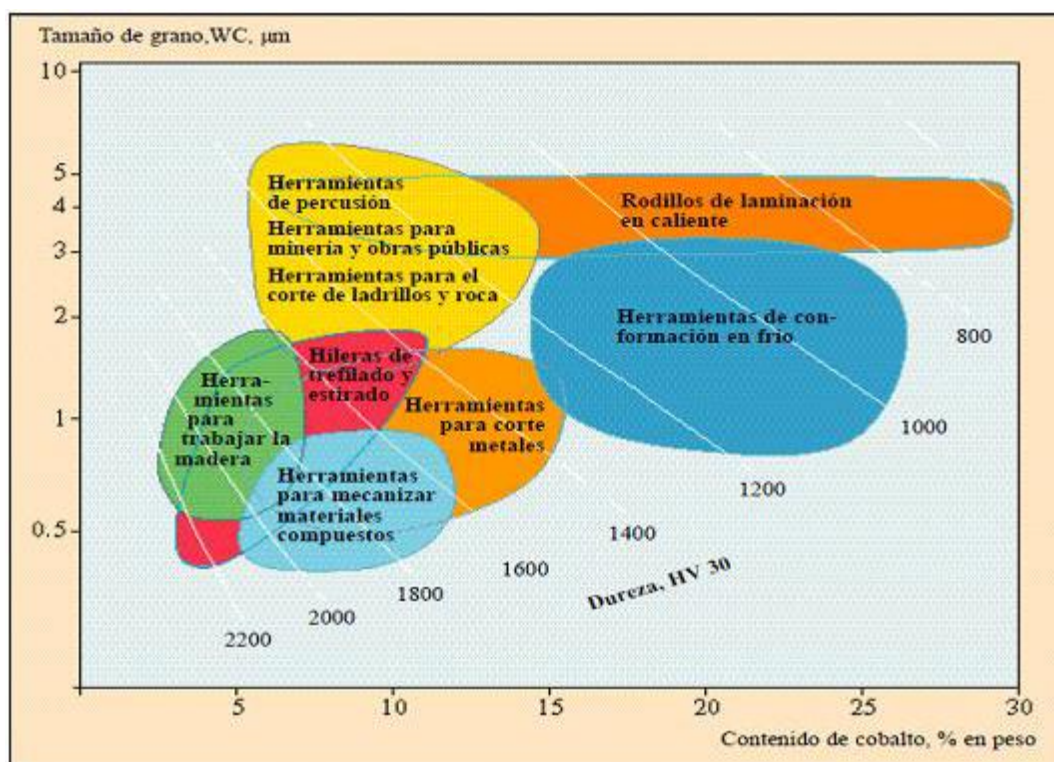
- Mescla de la pols. En aquest punt és important determinar les proporcions de cada fase per tal d'obtenir un material amb les propietats desitjades.
- Mòlta. Tot i que es té la pols mesclada, és necessari moldre la pols per tenir una mescla homogènia sense aglomeracions. Aquesta fase es realitza en medi líquid i s'afegeix certa quantitat de lligant orgànic per protegir de la oxidació. L'estat final de l'etapa és líquid.
- Secat. Lògicament, s'ha de recuperar la pols continguda en el líquid, això es fa polvoritzant-lo en una càmera amb atmosfera controlada de  $\text{N}_2$ . D'aquí s'obté la pols llesta per premsar.
- Prensa. Es comprimeix la pols en una premsa amb la forma en verd desitjada.
- Sinterització. La peça en verd es calenta passant per diverses fases, en primer lloc s'elimina l'aglomerant i el lligant orgànic per evaporació (tenen un punt d'evaporació molt baix). A continuació s'eleva la temperatura per fondre tot el lligant, un cop fos es refreda i el carbur precipita en el lligant formant així l'estructura típica dels carburs cementats. [4]

### 2.1.5. Aplicacions

Com ja s'ha dit, el metall dur és molt valuós per la curiosa combinació de propietats que el caracteritzen, una gran duresa, evitant la típica fragilitat inherent a aquesta condició gràcies al



percentatge de lligant que acompanya el ceràmic que li aporta una tenacitat poc corrent en materials d'aquesta naturalesa. La resistència al desgast és una altra característica clau d'aquest material. Aquestes condicions el fan un material ideal com a eina de tall, i mecanitzat en general, d'altres metalls; és amplament utilitzat en l'àmbit de la mineria, per a perforació, extracció de minerals i processat i mòlta de roques. L'espectre d'aplicacions és tan ampli com l'espectre de valors de les propietats més rellevants del material, per aquesta raó és molt utilitzat en treballs molt concrets i específics. Es pot considerar un material tècnic. En la **Figura 13** es representa una relació entre les característiques principals del material i les aplicacions per les que és apta segons aquestes característiques.



**Figura 13.** Aplicacions dels carburs cementats segons les seves característiques. [4]

## 2.2. Corrosió

Durant tota la història, la corrosió ha estat present en la vida dels materials, s'ha arribat a conèixer i controlar en favor de les necessitats de l'ésser humà com qualsevol altre fenomen. No es pot dir que la corrosió sigui dolenta en un sentit general, global i total, però en el cas d'aquest projecte, suposa un problema en la vida en servei del metall dur.

Com ja s'ha explicat, les aplicacions del metall dur són moltes, molt concretes, i normalment requereixen d'una alta fiabilitat i certesa de que el material es comportarà com s'espera, pròpies de aplicacions molt costoses i molt tècniques professionalment parlant.

Per exemple, en un àmbit com la mineria, les eines estan en constant contacte amb medis agressius, ja siguin líquids lubricants, refrigerants, aigua de mina de neteja, aigua de mar, entre molts altres. Per aquest motiu s'estudia i es pretén entendre l'efecte de diferents medis agressius, sobre les propietats mecàniques i la microestructura dels distints graus de carburs cementats presents en el treball, per poder determinar quin té millor resposta front a cada tipus de medi corrosiu. [11]

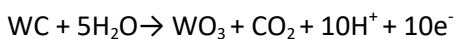
### 2.2.1. Corrosió dels carburs cementats

El cas del metall dur té la curiositat de estar format per dos materials amb una resposta molt diferent front a la corrosió; un ceràmic, molt inert en medis agressius, i un metàl·lic, molt vulnerable a la corrosió. Per això s'observen dos comportaments molt marcats. Depenent del pH del medi les fases es veuran més o menys afectades.

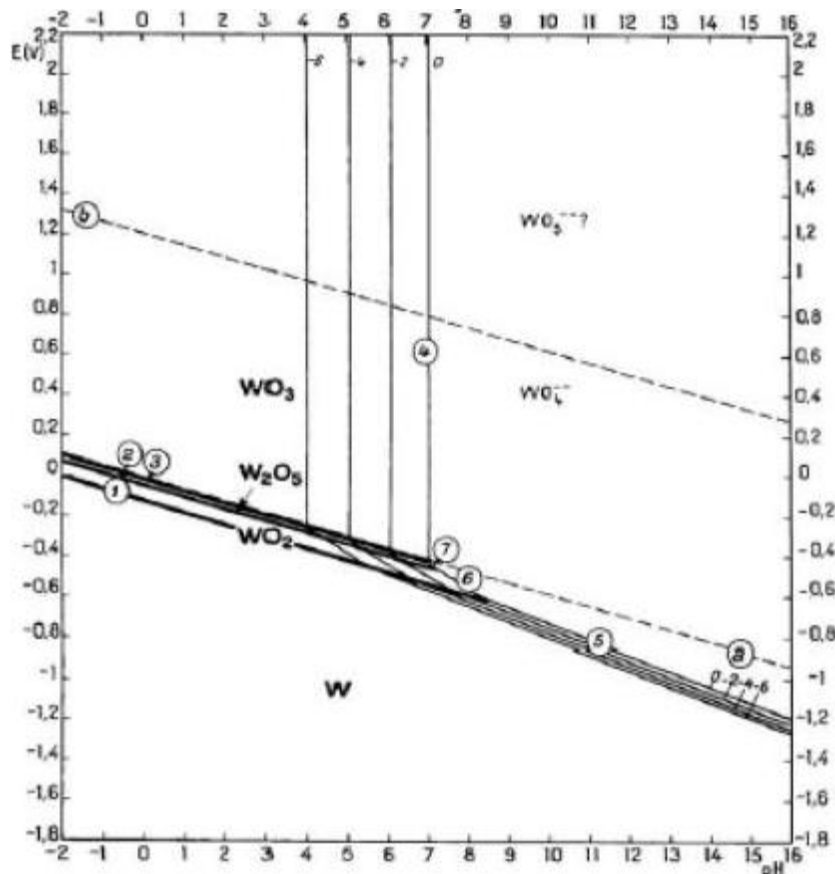
Succeeix que la corrosió afecta principalment al lligant fent-lo desaparèixer de la capa més externa del material i provocant que resti tan sols un esquelet ceràmic poc cohesionat entre si i per tant amb pitjors propietats mecàniques. Per tant, com més lligant hi hagi, aquest esquelet serà més fràgil, en canvi, en una microestructura amb poc lligant, l'esquelet resultant serà més continu i robust i es desgastarà menys. [10]

WC

És la fase majoritària del material. Es veu més afectada en medis de pH alcalí en els que es dissol. La corrosió sobre el metall dur s'ha estudiat molt i es tenen diferents perspectives sobre el comportament d'aquest. Si ens fixem en l'estudi realitzat per Voorhies sobre la corrosió del carbur de tungstè, ens explica que el carbur s'oxida segons la reacció de l'**equació 5**, estant molt condicionat per la quantitat de carboni present, que redueix la velocitat de corrosió.



El diagrama de Pourbaix de la **Figura 14** explica l'estabilitat del tungstè en solucions àcides en la forma de triòxid de wolframi i la inestabilitat del mateix en medis neutres i alcalins en dissoldre en forma del ió  $\text{WO}_4^{2-}$ . [12]

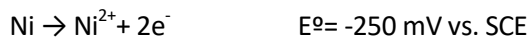


**Figura 14.** Diagrama Pourbaix pel wolfram. [12]

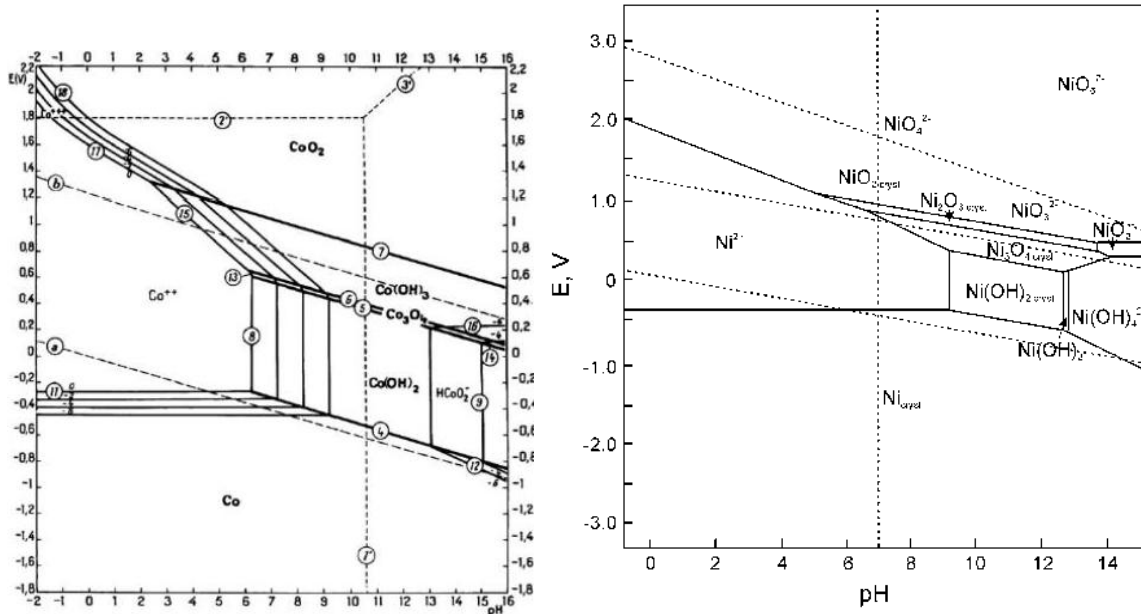
### Lligant

Els lligants més comuns són el Co i el Ni. Aquesta fase es veu afectada en solucions de pH entre 1 i 7 (àcids i neutres). Esdevé un parell galvànic, amb el lligant com a ànode i el ceràmic com a càtode amb la conseqüent degradació del lligant.

Els lligants s'oxiden normalment segons les reaccions de l'**equació 6**, el potencial  $E^\circ$  està referenciat respecte l'elèctrode de calomelans saturats (SCE). [13][14]



Amb l'ajuda dels diagrames de Pourbaix resulta molt més senzill entendre i preveure el comportament químic i electroquímic dels elements, en la **Figura 15** els diagrames de Pourbaix del Co i el Ni donen a entendre que tenen un comportament molt similar, i que el níquel es comportarà millor en medis àcids.



**Figura 15.** Diagrames de Pourbaix: a l'esquerra el Co, a la dreta el Ni. [15]

### 2.2.2. Corrosió vs. Propietats mecàniques

Les propietats mecàniques dels carburs cementats es veuen afectades pel fenomen de corrosió selectiva que ja s'ha explicat. Sobre tot en el medi àcid, la corrosió de la fase lligant provoca la disminució de cohesió i continuïtat de la fase ceràmica. Això afecta notablement a les resistències al desgast i a fatiga, més notablement com més temps d'exposició al medi agressiu. Al formar-se una superfície amb una rugositat molt irregular i marcada per la falta del lligant, les accions de fricció i abrasió desgasten més ràpidament el material. El mateix succeeix amb la fatiga, aquesta corrosió crea defectes crítics que són els precursors de la ruptura fatal.

La tenacitat a fractura és l'altra propietat dramàticament afectada. Degut als defectes crítics, com concentradors de tensions, esquerdes crítiques o picadures de corrosió, el paràmetre  $K_{Ic}$  es redueix dràsticament. L'estudi realitzat per Pugsley i Korn [16] explica extensament l'efecte de l'atac àcid sobre les propietats mecàniques d'eines de tall.

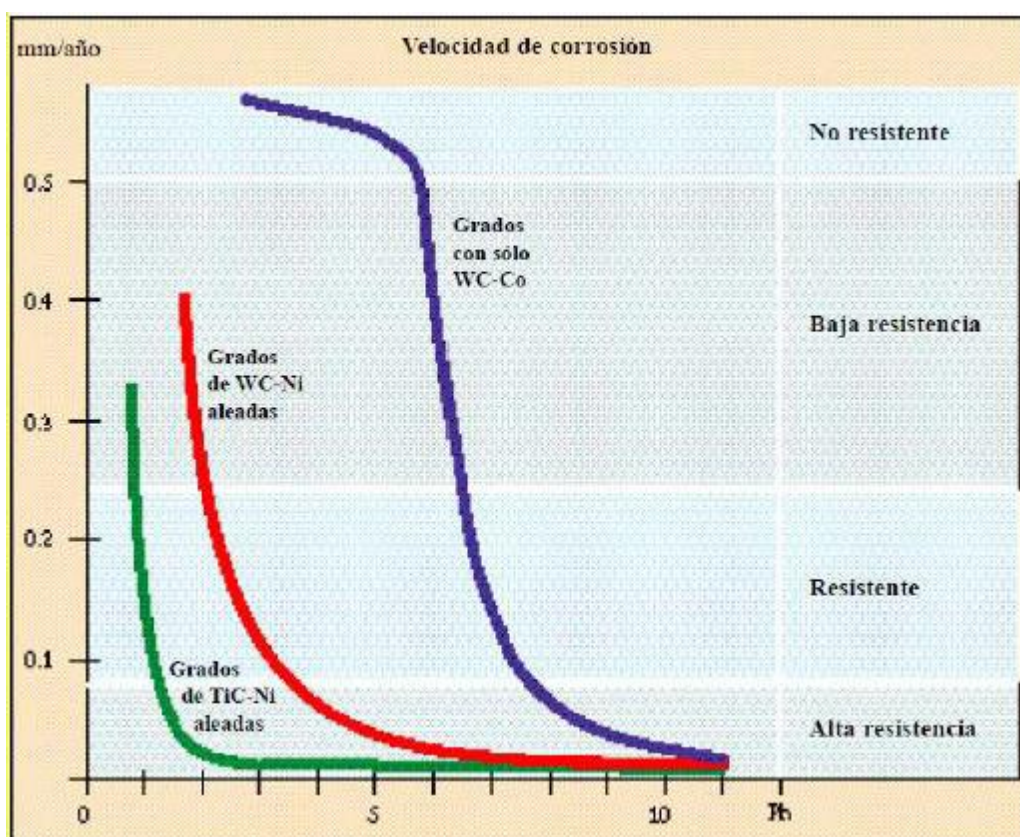
La idea que es pretén deixar clara és l'efecte de l'exposició d'un carbur cementat a medis corrosius, com més llarg és el temps d'exposició, més defectes superficials es generen i més disminueixen les propietats mecàniques facilitant la ruptura del material.

### 2.2.3. Millora de la resistència a corrosió

Igual que la corrosió afecta de dos maneres diferents els carburs cementats, lògicament existeixen dues estratègies per afrontar aquesta problemàtica, enfocant la part metàl·lica o enfocant la part ceràmica.

#### Millora del lligant

Al tractar-se d'un metall, la solució serà afegir elements d'aliatge per millorar el comportament a corrosió. S'afegeix Cr, l'element contra la corrosió per excel·lència, Mo, Ni, aliatges d'aquests elements, o també es pot canviar el metall lligant per un que agunti millor la corrosió i a la vegada faixi la funció d'aglomerant com pot ser el Ni. Aquestes variacions en la composició poden aportar grans millores com es pot observar en el gràfic de la **Figura 16**.



**Figura 16.** Velocitat de corrosió en funció del pH del medi per carburs cementats amb diferents composicions.

[4]

S'ha de tenir cura de l'efecte d'aquestes modificacions sobre les propietat mecàniques del material, per tant s'ha d'assolir una estabilitat favorable per tots els factors en la proporció dels elements d'aliatge.[17]

### *Millora del WC*

Tot i que l'efecte de la corrosió sobre el metall dur és mínim, també existeixen mètodes per millorar-ne la resistència a corrosió. Es pot evitar el creixement de gra (mida de gra fina aporta millors propietats en general) incloent partícules de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  que, durant la sinterització, produiran un aliatge amb el lligant molt ric en Cr. També es poden utilitzar partícules ceràmiques d'altres carburs com TiC o TaC. Com es veia en la **Figura 16**, es representa la influència d'aquestes addicions sobre la velocitat de corrosió del metall dur. El Ni millora notablement la resistència a corrosió però fragilitza el material, com ja s'ha dit, s'ha de tenir cura de la degradació d'altres propietats i s'ha d'estudiar amb cura les característiques necessàries per a cada aplicació. [12]

### 3. Mètode experimental

#### 3.1. Material d'estudi

En el present estudi s'han analitzat, estudiat i comparat cinc graus del mateix material, diferenciats per la seva composició química o per la seva mida de gra. Tots ells han estat facilitats per l'empresa Hyperion-Sandvik. S'ha establert un codi senzill per diferenciar els diferents graus. Al principi s'indica el percentatge de lligant present en la microestructura, seguit del tipus de lligant (Co ó Ni) i els elements d'aliatge (Cr) en cas de que hi siguin, per últim es determina la mida de gra mitjançant una lletra representativa de la 'talla', **UF** (no està present en les mostres estudiades però forma part de la nomenclatura) per 'ultrafine' o ultrafi, **F** per 'fine' o fi, **M** per 'medium' o mitjà, **C** per 'coarse' o gruixut. A la **Taula 1** s'especifiquen les composicions i característiques principals dels materials.

Material	WC (%wt)	TaC (%wt)	NbC (%wt)	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (%wt)	Co (%wt)	Ni (%wt)
6CoCrF (A)	93.70	0.00	0.00	0.30	6.00	0.00
10CoCrF (B)	89.50	0.00	0.00	0.50	10.00	0.00
6CoM (C)	93.88	0.11	0.01	0.00	6.00	0.00
6CoCrM (D)	93.85	0.00	0.00	0.15	6.00	0.00
6NiCrM (E)	93.70	0.00	0.00	0.30	0.50	5.50

Taula 1. Composició dels materials d'estudi [18]

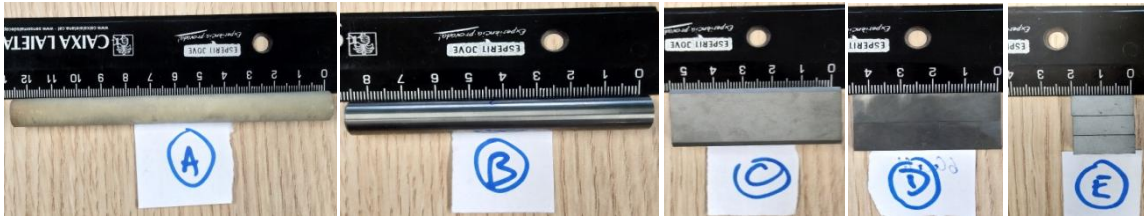
#### 3.2. Preparació de mostres

La preparació de les mostres per poder realitzar els assajos és el primer pas i realment important per poder realitzar un treball de recerca d'una certa qualitat, simplement pel fet de no tenir superfícies ben polides, tots els assajos poden no servir de res si després no es pot observar què ha passat a la superfície amb el microscopi.

El material es subministra en forma de barres, tal com es veuen en la **Figura 17**, d'aquestes barres s'han de fer un cert nombre de mostres per poder aplicar els experiments. Això es fa tallant les barres



en pastilles de gruix com més similar millor, s'ha procurat tenir mostres de entre 1'5 i 2 mm de gruix (1'75-1'8mm s'ha considerat la mida ideal per aprofitar al màxim el material).



**Figura 17.** Barres de les mostres facilitades per l'empresa subministradora. Les etiquetes es corresponen amb la **Taula 1**. [19]

Aquestes operacions de tall s'han realitzat amb la talladora *Precision Saw Isomet 4000* de *Buehler*, s'ha utilitzat un disc de diamant i s'ha configurat la talladora amb els paràmetres propis per a tall de metall dur, segons manual de l'eina, avanç de 3mm/min i tall a 4500 rpm. En la **Figura 18** es poden observar tant la talladora configurada com el muntatge de les mostres a ser tallades.



**Figura 18.** Muntatge de la talladora preparada per tallar les mostres.

Un cop les mostres han estat tallades, cal eliminar els defectes de tall més grans, com la rebava, que podria malmetre l'equip de polit, per això és important desbastar en primer lloc. Per eliminar aquestes rebaves de major mida, s'ha utilitzat una esmeriladora, es pot observar en la **Figura 19**.





**Figura 19.** Esmeriladora utilitzada per eliminar les rebaves de les mostres.

Quan s'han eliminat els defectes més grans utilitzant l'esmeriladora s'ha refinat la superfície mitjançant els plats més abrasius en la polidora per tenir una superfície completament plana i llesta per introduir en baquelita.

S'han embotit les mostres en baquelita *Black-B* de *Metkon* mitjançant l'embotidora *LaboPress-3* de *Struers* (**Figura 20**), les mostres s'han col·locat de tal manera que la cara treballada per ser assajada quedés en la superfície. Un cop embotides, les baquelites s'han marcat per ser identificades i s'han polit.



**Figura 20.** A l'esquerra, embotidora utilitzada per fer totes les mostres. A la dreta, baquelita *Black-B*.

Les etapes de desbast i polit de les mostres s'ha realitzat en la polidora manual *LaboPol-5* de *Struers* i s'han utilitzat els plats de desbast *Struers MD-Piano* i els plats de polit *Struers MD-Alegro*, tots pensats per treballar amb metall dur. Per tot el procés s'ha configurat la màquina a una velocitat de

gir de 300-400 rpm, s'ha aplicat una força aproximada de 10N (més o menys segons es veiés convenient) i s'ha polit en cada pas durant uns 10-15 minuts. Aquests paràmetres no són immutables ni restringits, al cap i a la fi el procés de polir mostres manualment depèn molt de la persona, el material, les eines i el resultat que es vol aconseguir, en el nostre cas es volia una superfície mirall sense ratlles però evitant eliminar el lligant de la microestructura per un polit excessiu.

Per totes les mostres s'han utilitzat els plats:

- *MD-Piano*: 120, 220, 600 i 1200. (Per a desbastar) Utilitzant aigua corrent per lubricar.

- *MD-Allegro*: Amb suspensions de 6 i després 3  $\mu\text{m}$  per polir. Utilitzant lubricant *Thinner*, pensat per treballar en aquestes condicions.

En la **Figura 21** es pot observar tot el material utilitzat pel procés de desbastat i polit, tant els plats com les suspensions utilitzades.



**Figura 21.** D'esquerra a dreta. Polidora manual utilitzada per polir totes les mostres; alguns dels plats utilitzats; suspensions de diamant i lubricant per realitzar els últims passos de polit.

Un cop la superfície de les provetes està perfectament polida, s'han realitzat els assajos. Per els casos que la baquelita s'havia de treure per poder analitzar les mostres, s'ha fet utilitzant la premsa hidràulica *Fervi* mostrada a la **Figura 22**.



**Figura 22.** Exemple de premsa utilitzada per desfer les mostres de la baquelita.

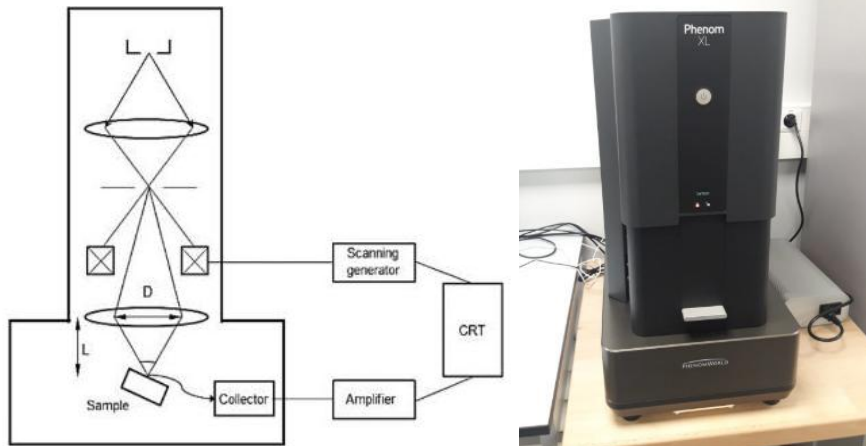
Les mostres s'han guardat en paper per evitar ratllades i cops pel contacte entre provetes. S'han etiquetat, classificat i posteriorment assajat.

### 3.3. Caracterització

#### 3.3.1. Microestructura

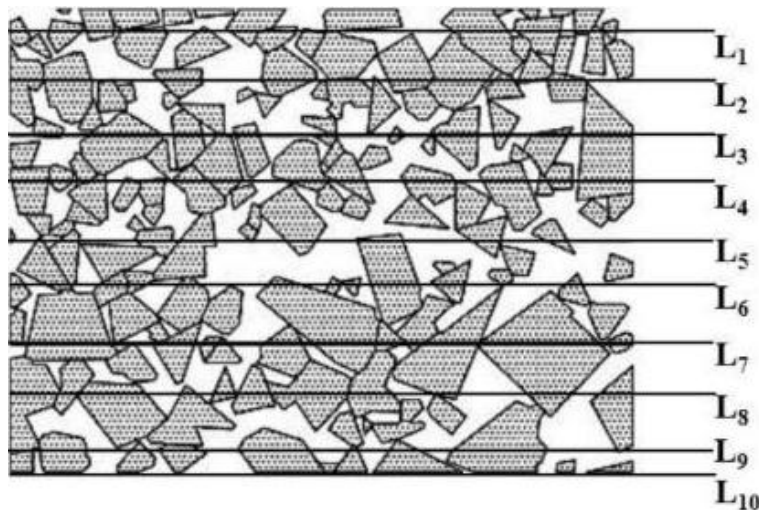
Quan la superfície s'ha polit, es poden avaluar les característiques i paràmetres més importants del material. S'ha utilitzat la tècnica de microscòpia SEM (Scanning Electron Microscope) per estudiar els materials.

Aquest tipus de microscòpia funciona interpretant les interaccions que succeeixen amb un focus d'electrons d'alta intensitat i els àtoms del material. El SEM forma una imatge generada pel feix d'electrons que permet determinar la composició química, la textura, la dispersió de les fases, etc. Mitjançant la informació extreta dels electrons secundaris (topografia i morfologia), els electrons de retrodispersió, electrons d'Auger, etc. En la **Figura 23** s'esquematitza el funcionament d'aquest tipus de microscopis i es mostra el SEM utilitzat en aquets projecte, el *Phenom XL* de *PhenomWorld*. [20]



**Figura 23.** A l'esquerra, esquematització del funcionament dels microscopis SEM. A la dreta, el microscopi electrònic Phenom XL. [20]

Mitjançant les micrografies obtingudes amb aquest equip, i amb l'ajuda de softwares especialitzats com el *ImageJ*, s'han caracteritzat els paràmetres principals dels diferents graus del material. La mida mitjana de gra del carbur, la contigüitat de la fase ceràmica i el camí lliure mig del lligant. Aquests factors es calculen a partir d'una imatge de la microestructura, en aquesta imatge es tracen línies paral·leles, com més línies, més precís. Amb aquestes línies, mesurant distàncies i comptant interseccions, es calculen els paràmetres esmentats, en la **Figura 24** es pot observar un exemple d'aquesta tècnica. [21]



**Figura 24.** Exemple del procediment utilitzat mitjançant el software *ImageJ* per calcular els paràmetres característics dels diferents graus del material.

### 3.3.2. Densitat

A partir de la densitat es poden estudiar, definir o almenys guiar molts aspectes, es tracta d'una característica molt pròpia de cada material i molt representativa de la naturalesa de cada material. Aquesta propietat física relaciona la massa i el volum d'un cos, es pot representar amb moltes unitats, però les més utilitzades i presents en el SI són els  $\text{kg/m}^3$  o  $\text{g/cm}^3$ .

El càlcul de la densitat dels materials utilitzats s'ha realitzat pesant les mostres amb la balança de precisió de cinc decimals, *Mettler Toledo*. El muntatge és el que es mostra en la **Figura 25**. A partir del pes en aigua destil·lada i el pes en aire, es calcula la densitat a partir de la **equació 7**:



**Figura 25.** Balança utilitzada per mesurar les densitats dels materials.

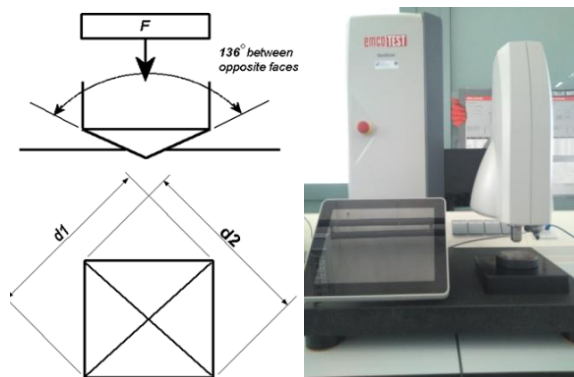
$$\rho = \frac{A}{A-B} \cdot (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (7)$$

En l'equació, A representa el pes de la mostra en aire, B en aigua destil·lada,  $\rho_0$  és la densitat de l'aigua destil·lada ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) i  $\rho_L$  és la densitat de l'aire ( $0.0012 \text{ g/cm}^3$ ).

### 3.3.3. Duresa

Aquesta propietat es refereix a la resistència que presenta el material a ser deformat plàsticament o a ser ratllat. Es calcula mitjançant indentacions amb un indentador piramidal o esfèric, depenent del material i la escala en que es calculi, ja sigui Vickers (la que s'ha utilitzat), Brinell o Rockwell. Existeixen altres escales de duresa com la Mohs. Es mesura la profunditat o la diagonal de la indentació per tenir el valor de la duresa. En l'àmbit enginyeril, l'escala Vickers és la més utilitzada ja que comprèn un rang més gran de dureses. S'han realitzat totes les indentacions amb l'equip

DuraScan de EmcoTest, en la **Figura 26** es representen l'esquematzació d'una indentació Vickers i l'equip utilitzat per realitzar-les.



**Figura 26.** Esquerra: Explicació esquemàtica del funcionament d'una indentació Vickers.

Dreta: Equip DuraScan de EmcoTest

A partir de la **equació 8** es calcula el valor HV corresponent a la longitud de la diagonal de la indentació. Seguint l'ordre d'aparició, F és la força aplicada en Kg, A és l'àrea de la petjada en mm i d és el valor de la diagonal produïda per la indentació en mm. [21]

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{1.8544 F}{d^2} \quad (8)$$

### 3.3.4. Tenacitat a fractura

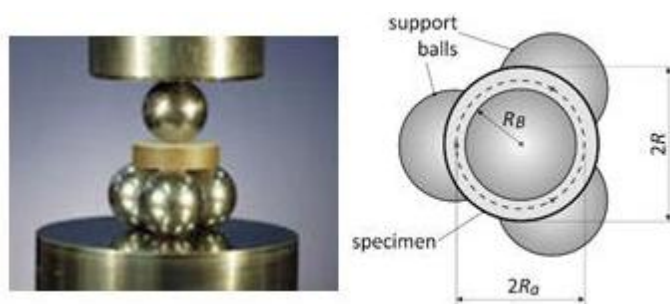
Aquesta propietat mecànica expressa l'energia necessària per iniciar la fractura del material, o també es pot entendre com l'energia que pot absorbir el material abans de trencar.

En el cas d'aquest projecte, els valors de la tenacitat a fractura i la duresa s'han obtingut a partir del mateix assaig de indentació Vickers. A partir de les esquerdes generades en la indentació Vickers, es pot fer un estudi de la tenacitat a fractura a partir de la càrrega aplicada i la longitud de les esquerdes. Amb la **equació 9**, es pot calcular el valor  $K_{Ic}$  a partir de A, constant pròpia de cada material, que en el cas del metall dur és 0'0028 [22]; H és la duresa en N/mm<sup>2</sup>, P és la càrrega aplicada en N i  $\Sigma L$  és la suma de la longitud de les esquerdes en una indentació.

$$K_{Ic} = A\sqrt{H}\left(\frac{P}{\Sigma L}\right) \quad (9)$$

### 3.3.5. Resistència a flexió

La resistència a flexió és fonamental per qualsevol aplicació, ens dona una idea del comportament a compressió i a tracció (esforç combinat) del material, i ens permet predir i estar preparats per la ruptura en servei. En aquesta investigació s'ha caracteritzat mitjançant l'assaig *Ball-on-three-balls*, abreviat com 'B3B'. A la **Figura 27** es pot observar la disposició i paràmetres importants de l'assaig. A partir del valor de la força a que romp la proveta, es pot determinar el valor de resistència en MPa segons la **equació 10**. On  $F$  és la força aplicada,  $\nu$  és el coeficient de Poisson propi del material,  $R$  és el radi de les boles,  $t$  és el gruix de les mostres i  $R_D$  és el radi de la mostra assajada. [22]



**Figura 27.** A l'esquerra, disposició de la mostra amb les boles col·locades. A la dreta, vista superior i radis rellevants de l'assaig.[18]

$$\sigma_{\max} \cong \frac{3F(1+\nu)}{4\pi t^2} \left\{ 2 \ln \left( \frac{R}{\alpha t} \right) + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left( \frac{R}{R_D} \right)^2 \right\} \quad (10)$$

## 3.4. Corrosió

### 3.4.1. Assaig d'immersió

Aquest és l'assaig més senzill per tal de calcular la velocitat de corrosió. Quan s'han tingut les mostres polides se'ls ha aplicat la corrosió en tres medis diferents, àcid, bàsic i neutre. A la **Taula 2** s'especifiquen les solucions utilitzades.

Les solucions s'han preparat amb productes de la casa *Panreac*, s'especifiquen en les fitxes tècniques de l'Annex A. S'han preparat totes les solucions en volums de un litre, sempre utilitzant aigua destil·lada.

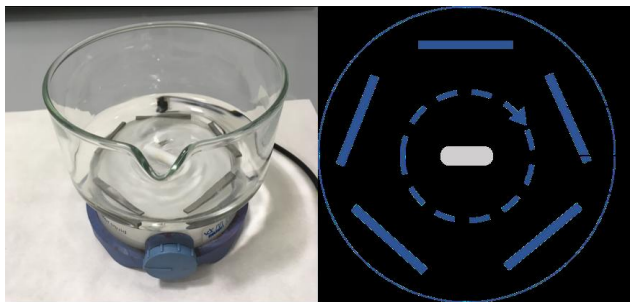
Solució	Concentració molar	pH
---------	--------------------	----



HCl	0.1	1
NaCl	0.1	7
NaOH	0.1	13

**Taula 2** Característiques de les solucions utilitzades

Un cop polides i preparades, les mostres s'han col·locat en recipients contenint el medi corrosiu. S'han col·locat amb la superfície preparada mirant cap amunt, per tal de que fos la més afectada i per poder observar l'efecte de la corrosió amb més facilitat en el microscopi. Durant 12 dies han estat sotmeses a corrosió, amb l'ajuda de l'agitació magnètica, disposades tal com s'observa en la **Figura 28**. L'assaig s'ha situat en l'interior de la campana de gasos en tot moment.



**Figura 28.** Disposició de l'assaig d'immersió.[8]

S'ha mesurat la pèrdua de pes de 3 mostres de cada material, per tenir certa desviació estàndard, en cada medi. Durant les 8 primeres hores, cada hora, i després, cada 24 hores.

Amb aquestes mesures de pèrdua de pes s'ha pogut crear una corba de velocitat de corrosió a partir de la **equació 11**, que relaciona aquests dos termes.  $W$  és la pèrdua de pes expressada en mg,  $A$  és l'àrea de la mostra en  $\text{cm}^2$ ,  $\rho$  com sempre és la densitat del material en  $\text{g/cm}^3$  i finalment,  $t$  és el temps d'immersió en hores [23].

$$\text{Corrosionrate (mm/year)} = 87.6 \left( \frac{W}{A \rho t} \right) \quad (11)$$



### 3.5. Caracterització de la corrosió

#### 3.5.1. Dany induït per corrosió

Un cop s'han corroït les mostres, s'ha estudiat el dany provocat per la corrosió en els diferents medis. Per fer-ho, s'han avaluat les propietats mecàniques dels materials abans i després de ser corroïts. S'ha observat la profunditat de la capa corroïda i l'efecte sobre la microestructura.

S'ha analitzat la resistència a flexió abans i després de corrosió mitjançant l'assaig B3B, explicat en apartats anteriors, i se n'ha extret l'esforç màxim a flexió  $\sigma_{\max}$ .

L'efecte sobre la duresa s'ha estudiat de forma progressiva efectuant assajos en mostres corroïdes durant períodes de temps diferents (1, 3, 7 dies). Les mostres corroïdes s'han tallat en dues parts, una per avaluar la duresa i l'altra per observar la profunditat de la capa corroïda, s'han preparat segons es veu en la **Figura 29**.



**Figura 29.** Mostres tallades i polides amb les que s'han estudiat algunes de les propietats mecàniques. A la dreta, la mostra preparada per observar la capa corroïda. A l'esquerra, la mostra preparada per realitzar assajos de duresa.

#### 3.5.2. Propietats mecàniques

Les propietats mecàniques dels carburs cementats es veuen afectades de forma diferent per la mateixa corrosió. Per això s'han realitzat diversos assajos per avaluar aquestes propietats. S'han estudiat les dureses del grau de material 6NiCrM en diversos estats de corrosió mitjançant indentacions Vickers en un rang de càrregues per avaluar de forma exhaustiva l'efecte de la corrosió sobre la duresa.

A partir de les indentacions realitzades s'han extret altres resultats per determinar altres propietats mecàniques com la tenacitat a fractura, a partir de les esquerdes creades en els vèrtex de les indentacions.

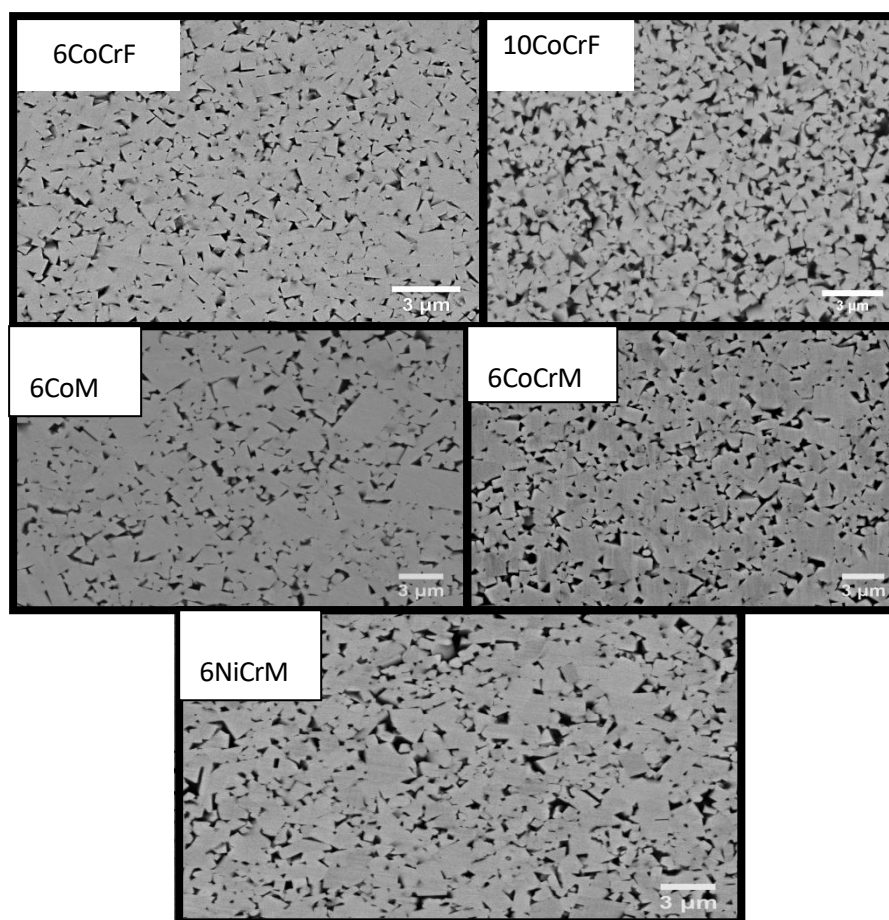
S'ha assajat la resistència a flexió mitjançant l'assaig 'ball-on-three-balls' per les mostres corroïdes en diferents medis, àcid, neutre i bàsic i s'han comparat amb els valors obtinguts pel material sense corroir.

Amb aquests resultats s'ha pogut observar i determinar el comportament del grau de material 6NiCrM i comparar-lo amb el grau de material 6CoM per saber les diferències que suposa la composició sobre les propietats mecàniques dels diferents graus del material.

## 4. Resultats

### 4.1. Caracterització

Com s'ha explicat en apartats anteriors, s'ha realitzat una caracterització dels graus de metall dur abans de ser sotmesos a corrosió. En la **Figura 30** es pot observar la microestructura dels cinc graus presents en aquest projecte, les micrografies s'han fet amb l'equip de microscòpia SEM *PhenomXL*.



**Figura 30.** Microestructures dels diferents graus de carburs cementats avaluats en el projecte. [18]

A partir d'aquestes imatges s'han determinat els paràmetres o factors més importants de la microestructura d'un material compost com és el carbur cementat. En la **Taula 3**, es resumeixen els valors d'aquests paràmetres característics, que són; camí lliure mig del lligant ( $\lambda_{\text{ligant}}$ ), contigüitat de la fase majoritària ( $C_{WC}$ ), mida mitjana del gra de carbur ( $d_{WC}$ ) i densitat.

Material	$\lambda_{\text{ligant}} (\mu\text{m})$	$C_{WC}$	$d_{WC} (\mu\text{m})$	Densitat ( $\text{g/cm}^3$ )
6CoCrF	$0.20 \pm 0.03$	$0.55 \pm 0.02$	$0.74 \pm 0.12 (0.90)$	14.87
10CoCrF	$0.27 \pm 0.03$	$0.45 \pm 0.01$	$0.71 \pm 0.08 (0.80)$	14.44
6CoM	$0.34 \pm 0.09$	$0.47 \pm 0.05$	$1.64 \pm 0.43 (2.00)$	14.91
6CoCrM	$0.32 \pm 0.03$	$0.48 \pm 0.02$	$1.51 \pm 0.16 (2.00)$	14.92
6NiCrM	$0.34 \pm 0.04$	$0.47 \pm 0.02$	$1.46 \pm 0.18 (2.00)$	14.81

Taula 3 Paràmetres microestructurals dels graus de carbur cementats avaluats en el projecte.

A part de la mida de gra, que se'n tenen dos de molt diferents, tots els factors tenen valors molt similars.

Els valors que s'han obtingut de les propietats mecàniques més rellevants pel que ens interessa en aquest projecte, venen resumides en la **Taula 4**. Aquestes propietats són duresa, tenacitat a fractura i resistència a flexió.

Material	Duresa HV30 (GPa)	$K_{IC} (\text{MPa}/\text{m}^{1/2})$	Resist. Flexió (MPa)
6CoCrF	$17.98 \pm 0.22$	$9.78 \pm 0.22$	$4321 \pm 425$
10CoCrF	$15.93 \pm 0.10$	$11.47 \pm 0.41$	$4632 \pm 357$
6CoM	$16.28 \pm 0.23$	$11.08 \pm 0.17$	$3172 \pm 291$
6CoCrM	$15.88 \pm 0.12$	$10.97 \pm 0.34$	$3775 \pm 406$
6NiCrM	$15.07 \pm 0.08$	$10.01 \pm 0.26$	$3530 \pm 219$

Taula 4 Propietats mecàniques representatives dels diferents graus de material.

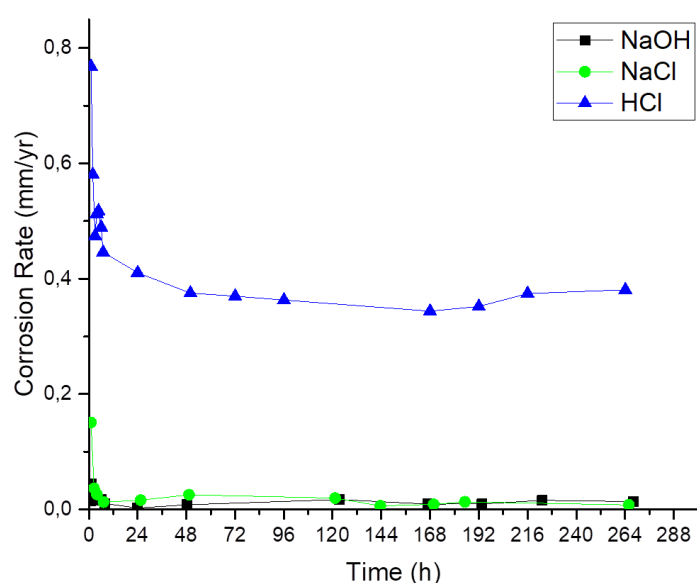
Com es pot veure, els millors graus són els de mida de gra més fina en el que es refereix a resistència a flexió i tenacitat a fractura.

## 4.2. Corrosió

Un cop mesurada la pèrdua de massa, s'ha calculat la velocitat de corrosió i s'ha comparat entre els diferents medis per el grau de material 6NiCrM, i entre els diferents graus estudiats per tots els medis. Tal com es pot veure a les següents gràfiques els medis més agressius són l'àcid i el neutre

degut a la corrosió que provoquen els ions clorur sobre el metall lligant, aquest lligant es veu fortament afectat per la corrosió i suposa una pèrdua de massa notable, en canvi el medi bàsic no suposa un gran efecte per la microestructura ja que no provoca aquesta corrosió tan agressiva sobre el metall lligant, el medi bàsic ataca sobre la part ceràmica i no corroeix el metall, com que la part ceràmica no es veu tan afectada per la corrosió com el lligant, la pèrdua de massa és menor i per tant la velocitat de corrosió també és menor.

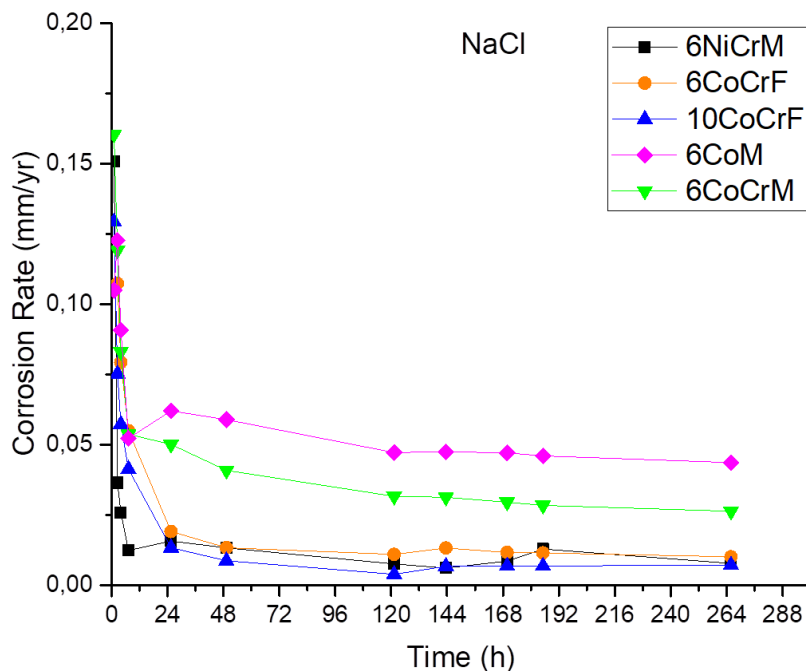
En primer lloc, a la **Figura 31** es pot veure una gran diferència de velocitats entre el medi àcid i els altres dos. Aquesta gràfica contempla l'efecte dels tres medis sobre el grau de material 6NiCrM.



**Figura 31.** Velocitats de corrosió (mm/any) en funció del temps (h) pel material 6NiCrM en els tres medis corrosius.

Un cop s'ha assolit l'estabilitat, el medi àcid presenta una velocitat de corrosió de aproximadament 0,4 mm/any, en comparació, les velocitat de corrosió dels medis àcid i bàsic un cop estables són quasi nul·les.

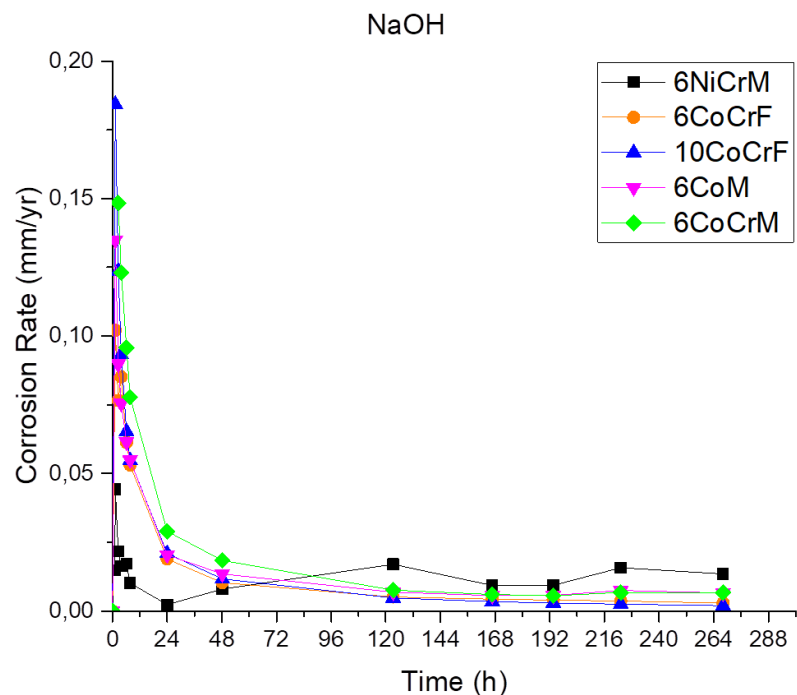
En la pròxima gràfica, a la **Figura 32**, es comparen els comportaments dels cinc graus (a partir de dades obtingudes de projectes anteriors [9]) en medi neutre. L'efecte de la solució de NaCl sobre el metall dur és molt baix, però tot i així es poden observar diferències.



**Figura 32.** Velocitat de corrosió (mm/any) en funció del temps (h) pels cinc graus comparats en medi neutre (NaCl).

El pitjor resultat és pel grau 6CoM, aquest resultat és degut a la falta d'elements d'aliatge anticorrosius, la manca de Cr en la microestructura afecta notablement, el grau 6CoCrM, que té mateixa mida de gra i mateix material lligant demostra que la adició d'elements d'aliatge millora notablement el comportament a corrosió. Els altres tres graus tenen comportaments molt similars, cal destacar que dos d'aquests tres graus són els que tenen la mida de gra més fina, cosa que aporta millors propietats en general. L'altre grau és el que té Ni en lloc de Co com a lligant, aquest resultat indica per tant que el Ni és més bon metall lligant a l'hora d'enfrontar-se a la corrosió.

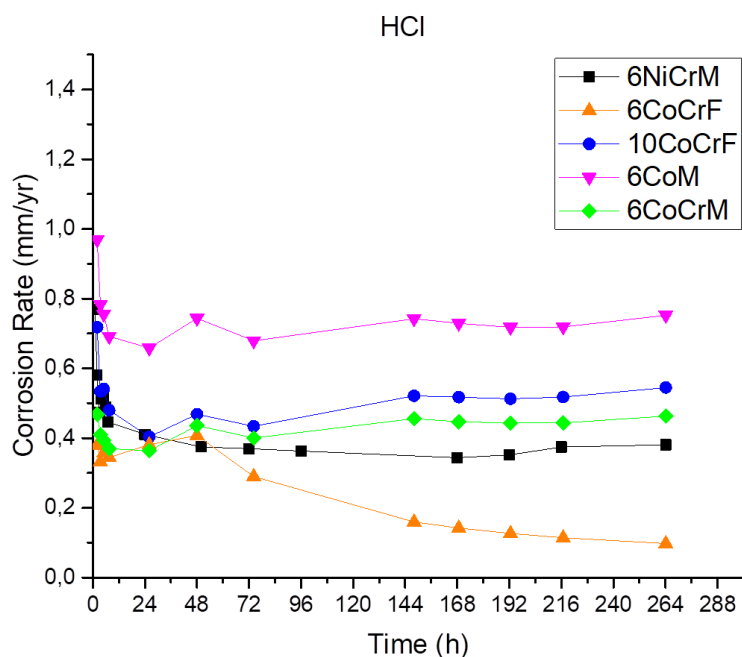
En la **Figura 33** es representen les velocitats de corrosió de tots els graus en medi bàsic, la solució de NaOH és la que presenta menors velocitat de corrosió per tots els graus. Afecta menys que el medi neutre i la diferència és tan petita que no es pot considerar que la microestructura o composició tingui efectes sobre la velocitat de corrosió per a pH superiors a 7.



**Figura 33.** Velocitats de corrosió (mm/any) en funció del temps (h) pels cinc graus del material en medi bàsic (NaOH).

Aquesta diferència tan reduïda és deguda a que el medi bàsic ataca la part ceràmica, com que tots els graus tenen WC com a fase ceràmica, és difícil apreciar diferències notables. Si s'estudiessin graus amb carburs de Ti o Ta en lloc de W es podria esperar un comportament diferent, però no és el cas.

El medi més interessant és el medi àcid, ja que és el més agressiu i plasma perfectament les diferències entre els graus i l'efecte que tenen sobre el comportament a corrosió. En la **Figura 34** es representen les velocitats de corrosió al llarg de l'assaig.



**Figura 34.** Velocitats de corrosió (mm/any) en funció del temps d'immersió pels cinc graus de metall dur comparats en medi àcid (HCl).

El grau amb pitjor comportament és el 6CoM, com en el medi neutre, la manca d'elements d'aliatge que actuin contra la corrosió té un efecte molt negatiu, fa que arribi a una velocitat de entre 0'7 i 0'8 mm/any. Amb la addició del Cr, l'augment de lligant i el refinament del gra, la velocitat de corrosió disminueix. Aquest augment de lligant pot ser resulta excessiu, ja que reduint un 4% la quantitat de Co, la velocitat de corrosió millora lleugerament (es redueix 0'1 mm/any aproximadament). El canvi de metall lligant (de Co a Ni) aconseguir reduir la corrosió notablement, però el que realment ajuda és afinar el gra. Tal com es pot veure en la gràfica, l'afinament de gra del grau 6CoCrM és més beneficiós que el canvi de lligant. D'aquesta manera, el millor dels cinc graus de material és el 6CoCrF, amb una quantitat de lligant encertada, una mida de gra fina i Co millor que Ni com a lligant.

### 4.3. Propietats mecàniques després de corrosió.

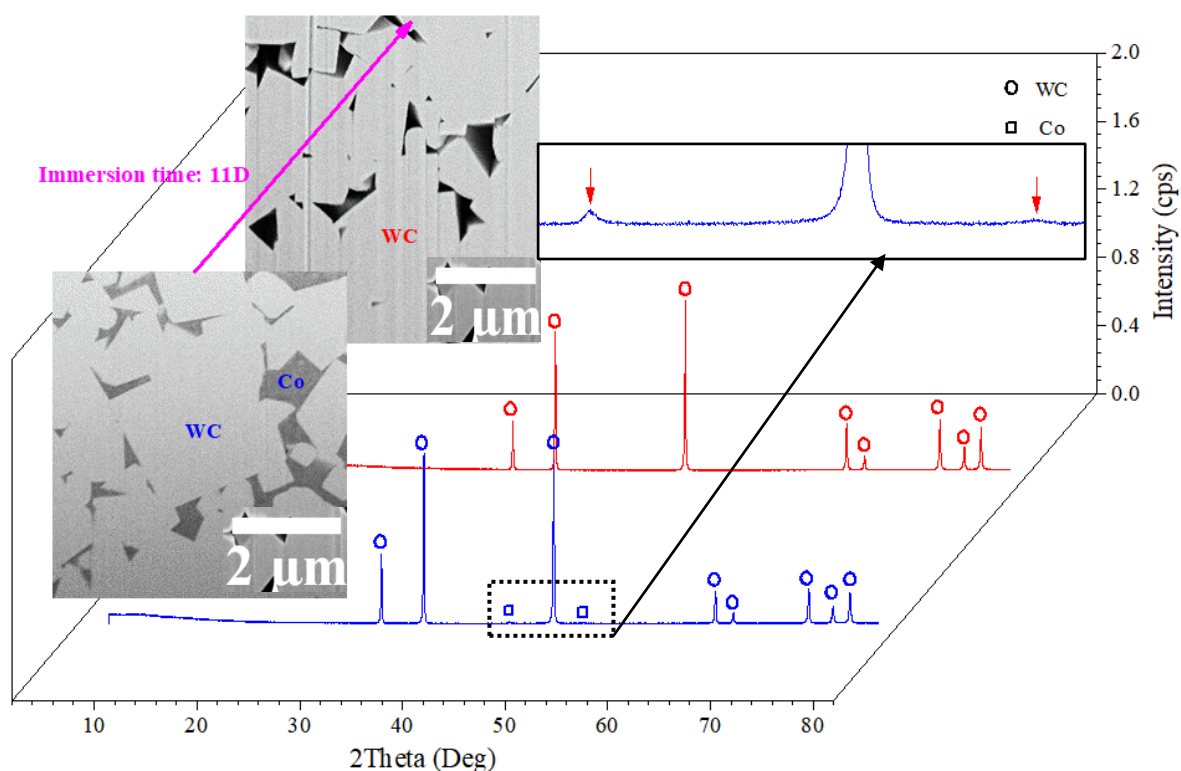
Després d'haver estat sotmeses a corrosió, la microestructura de les mostres s'ha vist afectada, depenent del medi, d'una manera o altre i en major o menor mesura. Per avaluar el dany induït per corrosió s'han realitzat els mateixos assajos aplicats a les mostres netes. D'aquesta manera s'han pogut comparar els valors i estudiar el motiu de les variacions mitjançant micrografies de la superfície del material.



#### 4.3.1. Efecte de la corrosió sobre la microestructura. Anàlisi DRX.

Amb l'objectiu d'observar què succeeix en la microestructura superficial de les mostres després de ser sotmeses a corrosió en medi àcid durant un període de temps de 11 dies, s'ha analitzat mitjançant difracció de rajos X la superfície d'una mostra del material 6CoM. Amb aquest anàlisi s'ha pogut determinar l'absència de lligant en la capa més superficial del material, deixant un esquelet de carbur de tungstè amb unes propietats mecàniques pitjors que les originals.

En la **Figura 35** es pot veure l'anàlisi realitzat per DRX al material 6CoM, les imatges que l'acompanyen demostren la falta de lligant deguda a la corrosió.



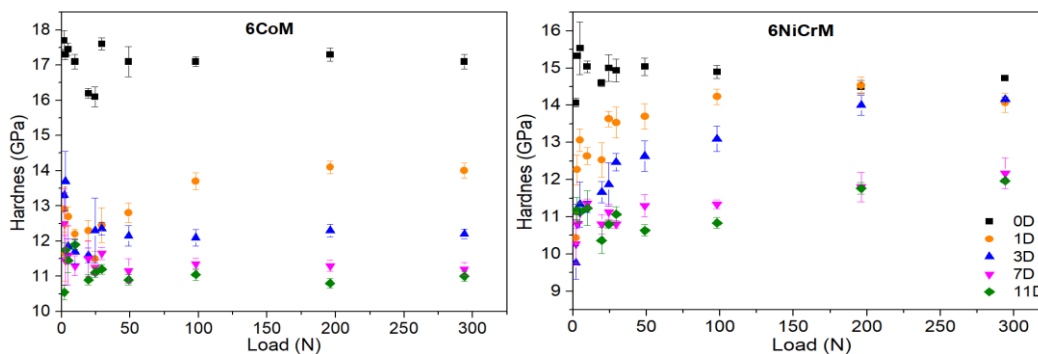
**Figura 35.** Anàlisi DRX del material 6CoM, es pot veure la falta de lligant en la micrografia de després de 11 dies d'immersió.

Aquesta falta de lligant deguda a la corrosió en medis amb presència de clorurs explica la diferència en les velocitats de corrosió entre el medi àcid, molt més agressiu, i els medis neutre i bàsic, el neutre molt poc agressiu tot i contenir clorurs, i el bàsic poc influent sobre la microestructura dels carburs cementats.

#### 4.3.2. Duresa després de corrosió.

S'ha estudiat la duresa després de 11 dies de corrosió per dos dels graus amb l'objectiu de comparar quin conserva millors propietats després d'haver-se corroït. Els graus que es comparen són el 6CoM i el 6NiCrM. S'han realitzat proves de duresa en escala Vickers per 11 càrregues diferents, des de 0'2Kg fins a 30Kg. S'han realitzat les mateixes indentacions per les mostres sense haver estat corroïdes, tal com s'ha explicat, i després de 1, 3, 7 i 11 dies de corrosió en medi àcid (HCl).

En la **Figura 36** es poden veure els resultats gràficats de la duresa per diferents càrregues en diferents períodes de corrosió.



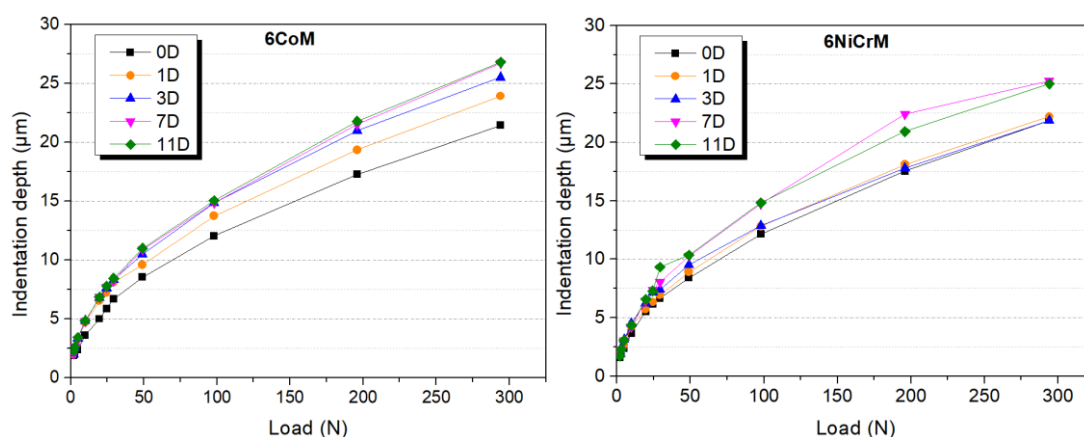
**Figura 36.** Comparació de les dureses dels graus de material 6CoM (esquerra) i 6NiCrM (dreta) per a diferents càrregues (eix X) en diferents períodes de corrosió (series).

La duresa es veu realment reduïda en un període de temps molt curt pel grau de material 6CoM, disminuint la reducció de duresa en els últims dies de l'assaig. Això és degut a que el lligant es veu corroït ràpidament els primers dies, un cop aquest lligant ha sigut eliminat de la microestructura més superficial del material, el medi àcid no pot atacar més material i per tant redueix la velocitat.

Si s'observa la gràfica corresponent al grau de material 6NiCrM, ràpidament s'aprecia una clara diferència amb el material 6CoM, la reducció de duresa en els 11 dies és molt menor. La reducció de duresa es veu força afectada en els últims dies de l'assaig, a diferència del material 6CoM. El canvi de lligant i l'addició d'elements d'aliatge juguen molt a favor d'aquest grau del material. En primer lloc, la corrosió tarda més en afectar notablement les propietats mecàniques per la presència de Cr, aquest element ajuda contra la corrosió formant un òxid de crom passivant que evita la corrosió per apantallament, aquest fenomen fa que es tardi més en corroir el material. El canvi de lligant també afavoreix aquesta corrosió més lenta, el Ni, com ja s'ha comentat, té un potencial de reducció estàndard menor i per tant millor resistència a corrosió que el Co. [24]

Amb aquestes dades es pot afirmar que el grau 6NiCrM té un millor comportament a corrosió que el grau 6CoM, ja que la seva duresa es veu menys afectada i en períodes d'exposició a la corrosió més llargs.

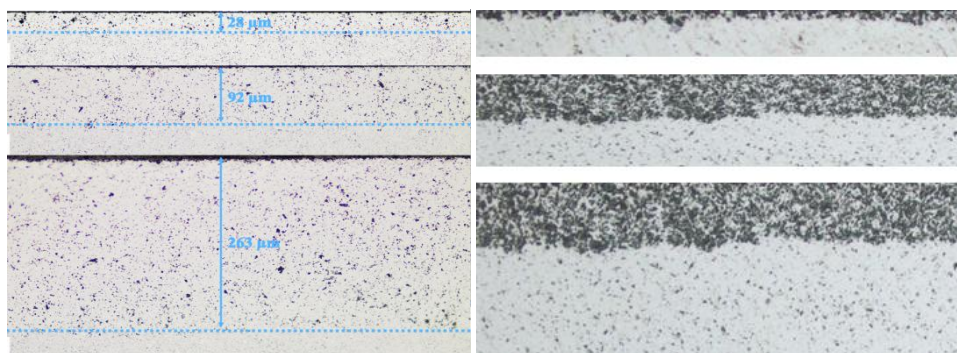
En la **Figura 37** es pot veure la gràfica corresponent a la representació de la profunditat de les petjades creades amb les indentacions Vickers graficades en la **Figura 36**, aquest resultat és molt útil per entendre la gravetat de les indentacions, és una representació molt clara de com afecten als materials les mateixes càrregues aplicades.



**Figura 37.** Profunditat de les indentacions realitzades en les mostres de metall dur dels graus 6CoM (esquerra) i 6NiCrM (dreta)

Els resultats d'aquestes gràfiques ens aporten les mateixes conclusions que les gràfiques de la **Figura 36**, pel grau de material 6CoM s'experimenta una disminució de la duresa molt marcada en els primers dies de corrosió, en canvi pel grau de material 6NiCrM, aquesta reducció succeeix en els últims dies de l'assaig de corrosió, al final, els resultats són millors pel grau 6NiCrM com ja s'ha explicat.

Per complementar aquesta informació, és molt útil observar la profunditat de la capa corroïda, per fer-se una idea de la raó d'aquestes diferències en la reducció de duresa deguda a la corrosió, en la **Figura 38**, es poden apreciar les profunditats de la capa corroïda amb el pas dels dies dels dos materials.

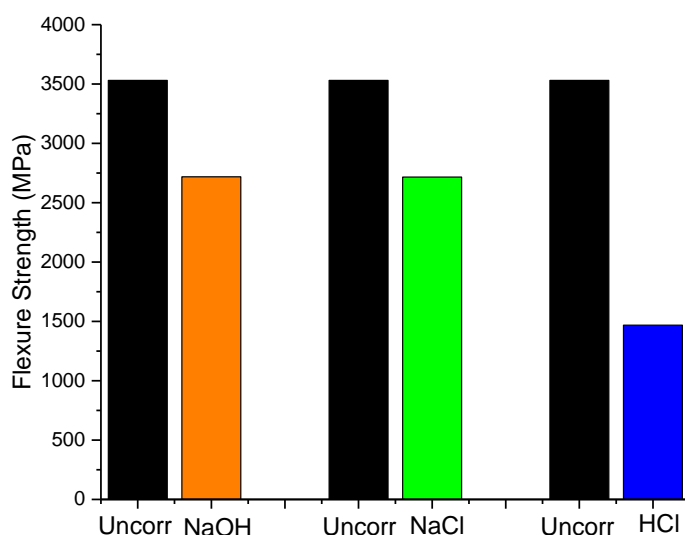


**Figura 38.** Profunditats de la capa corroïda dels dos materials. A l'esquerra, el grau de material 6CoM, a la dreta, el 6NiCrM. Les imatges pel grau 6CoM s'han obtingut de projectes anteriors. [19]

#### 4.3.3. Resistència a flexió.

De la mateixa manera que la duresa, s'ha avaluat la resistència a flexió un cop s'han corroït les mostres durant 11 dies per el material 6NiCrM. Per aquesta mesura s'han assajat les provetes abans de ser corroïdes i 11 dies després d'haver estat corroïdes en els tres medis, àcid, neutre i bàsic.

Per avaluar la resistència a flexió, s'han realitzat assajos ball-on-three-balls, amb els resultats obtinguts s'han elaborat les gràfiques de la **Figura 38**. En aquestes gràfiques es poden observar els valors abans de corrosió comparats amb els valors de resistència a flexió un cop ha afectat la corrosió a les mostres.



**Figura 38.** Variació de la resistència a flexió amb la corrosió en distints medis per el material 6NiCrM.

Es pot veure fàcilment que l'efecte que té el medi àcid sobre el material és molt més sever que les altres dues solucions. Per a les solucions neutre i bàsica, la reducció de la resistència a flexió és de uns 750-800 MPa, després de 11 dies sofrint corrosió, aquest valor sembla molt elevat, però si el comparem amb els més de 2000 MPa que es redueix la resistència a flexió degut a la corrosió per àcid clorhídric durant 11 dies, no semblen valors tan exagerats.

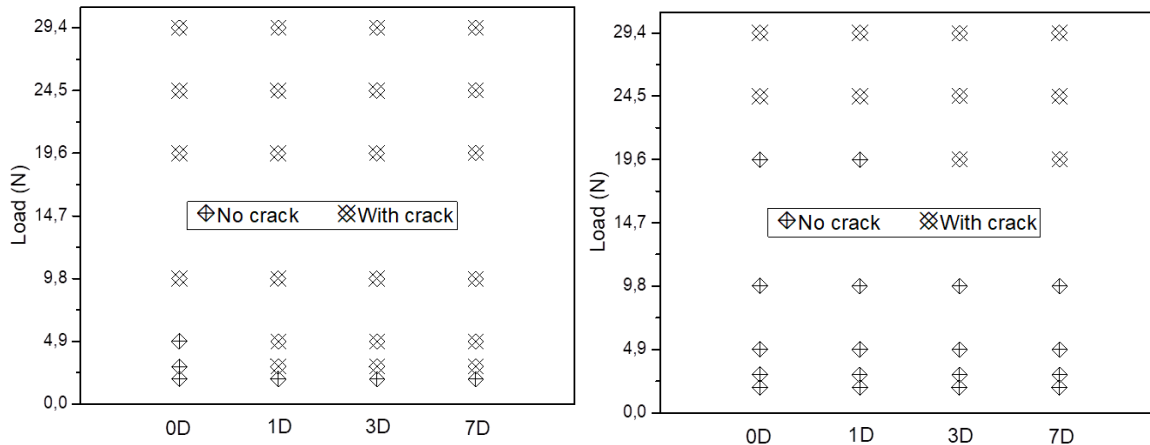
Aquesta diferència és deguda, com es ve comentant en altres apartats, a l'alta agressivitat del medi àcid, l'atac que els ions clorurs realitzen sobre la fase lligant suposa una gran pèrdua de massa i de integritat microestructural, en deixar simplement un esquelet ceràmic de carbur de tungstè, aquest material perd molta tenacitat i esdevé molt fràgil, fenomen que causa que la resistència a flexió es redueixi dràsticament.

#### **4.3.4. Càrrega crítica.**

Un altre factor important per aquest tipus de material que són els carburs cementats, és la càrrega crítica d'aparició d'esquerdes. Les esquerdes són el inici de les fractures, i per tant s'han de controlar de forma detallada per tal d'evitar falles inesperades. Aquest fenomen d'aparició d'esquerdes està estretament relacionat amb la tenacitat a fractura  $K_{IC}$  i serveix per fer aproximacions d'aquest valor.

A partir de les indentacions Vickers realitzades per calcular la duresa del material, s'han estudiat les càrregues crítiques d'aparició d'esquerdes per a dos graus del material, el 6CoM i el 6NiCrM amb l'objectiu de comparar i determinar quin dels dos té millor comportament i la forma dels defectes inicials.

S'ha elaborat un mapa d'indentacions que agrupa les càrregues crítiques segons la corrosió soferta per les mostres. Ja que el medi més crític és l'àcid, s'ha fet l'estudi per la influència que té aquest sobre la microestructura. S'han realitzat indentacions després de 1, 3 i 7 dies de corrosió en medi àcid i s'han comparat totes tal com es veu en la **Figura 39**.

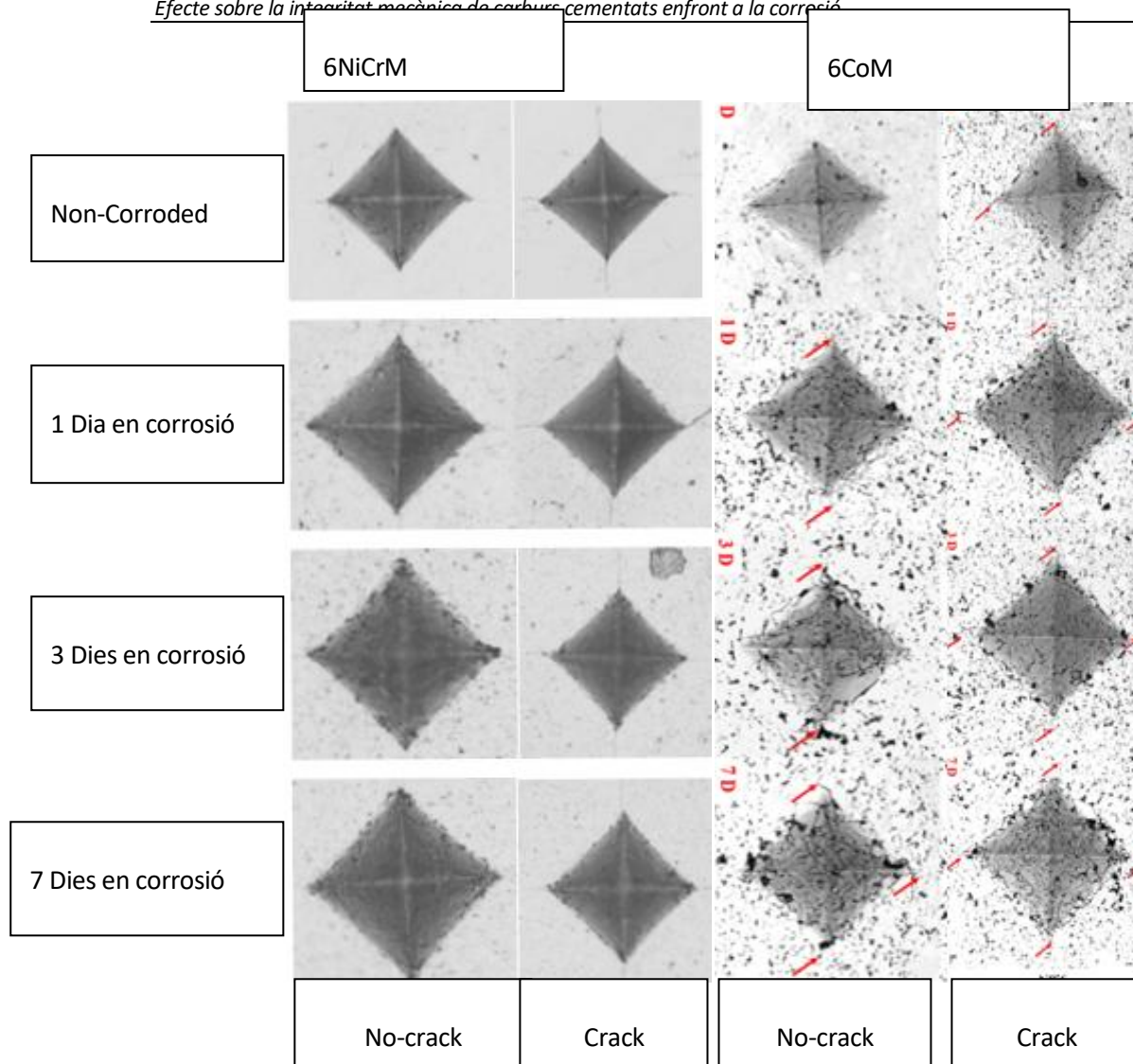


**Figura 39.** A l'esquerra, mapa d'indentacions amb aparició d'esquerda pel material 6CoM. A la dreta, mapa d'indentacions amb aparició d'esquerda pel material 6NiCrM.

Com es veu en la **Figura 39**, la presència de Cr i el Ni com a lligant, dona una tenacitat a fractura molt major. Pel material 6CoM, amb 1 dia de corrosió, les esquerdes ja apareixen amb càrregues inferiors a 3 N, i es manté el valor d'aparició d'esquerda al cap de la setmana en corrosió, aquest factor ens indica que el temps no és massa influent en l'aparició d'esquerdes, un cop la corrosió ha afectat la capa més superficial del material, es mantenen les propietats.

Si ens fixem en el material 6NiCrM, la càrrega crítica d'aparició d'esquerdes és molt superior que per l'altre material, pels primers dies apareixen esquerdes per càrregues de l'ordre de 20 N, un cop la corrosió ha afectat la microestructura, la càrrega crítica es redueix fins aproximadament 10 N, un resultat molt millor que pel material 6CoM. Aquesta diferència en la càrrega crítica es deu, en primer lloc, a que la resistència a corrosió del material 6NiCrM és molt millor que la del material 6CoM, com ja s'ha anat comentant en anteriors apartats, simplement per aquest motiu, la microestructura no es veu afectada de forma tan severa ni ho fan les propietats mecàniques.

Per tal de veure de forma més clara aquest fenomen de degradació de la microestructura, les imatges obtingudes per microscòpia òptica de les indentacions ajuden molt, en la **Figura 40** es poden observar les indentacions de les càrregues crítiques i de les càrregues anteriors (sense esquerdes) per els diferents estats de corrosió dels materials 6NiCrM i 6CoM.



**Figura 40.** Indentacions de les càrregues crítiques i anterior a la càrrega crítica per els materials: A l'esquerra 6NiCrM; a la dreta 6CoM [19], per els períodes de corrosió de 1, 3 i 7 dies i per les mostres sense corroir.

En les imatges de la **Figura 40** es pot observar com la microestructura es veu molt més afectada per la corrosió en medi àcid en el grau de material 6CoM, amb molta més porositat degut a que el lligant ha desaparegut deixant l'esquelet de carbur de tungstè. Per l'altra banda, el grau 6NiCrM també presenta corrosió del lligant, però no tan severa, cosa que es nota en l'assaig de les propietats mecàniques, les d'aquest material són notablement millors que les del grau 6CoM.

D'aquesta manera, es pot afirmar que el Cr aporta una gran avantatge en la resistència a corrosió del metall dur, un cop demostrat que millora les propietats mecàniques d'aquest material quan s'ha vist afectat per corrosió.





## 5. Anàlisi del impacte ambiental

L'efecte mediambiental més rellevant, per no dir l'únic d'aquest projecte, es troba en els residus generats. Energèticament no ha suposat un impacte rellevant o a tenir molt en compte.

Per una part s'han generat residus formats per paper orgànic, sempre reciclat de forma correcta en les formes més comuns, el paper sec, reciclat amb el paper i cartró, el paper humit i contaminat per metalls o altres residus, reciclat com a matèria orgànica de rebuig fàcilment eliminable.

Els residus plàstics, ja fossin guants de làtex, bosses hermètiques, restes de polímers termoplàstics (baquelita), etc. Han estat rebutjats correctament segons fossin contaminats o nets.

Al ser una investigació basada en la corrosió d'un material, els reactius corrosius s'han hagut de reciclar de forma correcta segons el seu pH i naturalesa. Aigua contaminada, solucions àcides, bàsiques i neutres han estat tractades d'acord amb la normativa europea tant per guardar-les com per rebutjar-les.

El consum energètic, com ja s'ha comentat, no ha estat d'una rellevància important, s'han utilitzat gran quantitat de màquines i instal·lacions alimentades amb electricitat, però aquest consum no ha suposat un esforç ni impacte fora del quotidià.

Es pot assegurar que tot s'ha realitzat seguint les normatives ambientals presents en el marc general de la legislació Espanyola vigent en la llei 22/2011, del 28 de Juliol de residus i sòls contaminats. [25]



## Conclusions

El present Treball de Fi de Grau ha tingut com objectiu avaluar la influència del pH, la microestructura i la composició del lligand en el comportament a corrosió de qualitats de metall dur amb diferent microestructura (mida de gra) i composició química del lligand. S'han considerat tres medis amb diferent pH: àcid (HCl), bàsic (NaOH) i neutre (NaCl). Dels resultats se'n poden extreure les següents conclusions:

- Les velocitats de corrosió de les qualitats de metall dur considerades en aquest treball són més altes en medi àcid en comparació al medi neutre i bàsic.
- En medi àcid:
  - Les qualitats de metall dur que presenten cobalt com a lligand tenen una millor resistència a la corrosió si hi ha presència també de crom.
  - El percentatge de lligand juga un paper més important que la mida de gra del carbur pel que fa a la residència a la corrosió.
  - El níquel presenta un millor comportament en comparació al cobalt.
- En medi neutre:
  - Les qualitats de metall dur que presenten cobalt com a lligand tenen una millor resistència a la corrosió si hi ha presència també de crom.
  - La mida de gra fi de carbur presentat una millor resistència a la corrosió que la mida de gra mig
  - La presència de níquel com a lligand permet obtenir millors resultats que amb cobalt i el comportament s'assimila als de gra fi.
- Tot i que la duresa inicial (mostres no corroïdes) de la qualitat de metall dur amb níquel com a lligand és inferior a les que presenten cobalt, la caiguda en els valors de duresa després de 1, 3, 7 i 11 dies d'immersió en medi corrosiu és menor.
- La corrosió que té lloc en medi àcid provoca una pèrdua de la resistència a la flexió de més del 50 % per la qualitat de metall dur amb níquel com a lligand. En medi neutre i alcalí la reducció no supera el 25%.
- La càrrega a partir de la qual es generen esquerdes en petjades d'indentació és més elevada en el cas de la qualitat de metall dur amb níquel com a lligand si es compara amb el cobalt. Aquest fet és cert per a tots els temps d'exposició al medi corrosiu estudiats.



## Pressupost i/o Anàlisi Econòmica

Generalment els costos d'un projecte es poden separar en diversos apartats, i així s'ha fet, en les següents taules es mostren els costos de: material (Taula 1), maquinaria (Taula 2) i personal (Taula 3). Al final es dona el resum financer en la Taula 4.

### *Material*

**Tabla 1 Pressupost vinculat al material utilitzat**

Material	Quantitat (U)	Preu (€/U)	Cost (Quantitat x Preu)
Disc de tall	1	150	150
Baquelita	0.4	200	80
Pasta de polit	0.6	300	180
Lubricant	0.9	40	36
Discs de desbast	4	200	800
Discs de polit	2	100	200
Reactius	3	75	225
Cinta de carboni	1	20	20
Aigua	30	0.2	6
Paper	3	2	6
Guants de làtex	1	2	2
Etanol	4	5	20

*Maquinaria*

Tabla 2 Pressupost vinculat a la maquinaria utilitzada

Màquina	Quantitat (h)	Preu (€/h)	Cost (Quantitat x Preu)
Talladora	20	30	600
Embotidora	5	8	40
Polidora	80	10	800
Microscopi òptic	10	20	200
Microscopi SEM	20	150	3.000
Microscopi confocal	45	50	2.250
Stirrer	1	200	200
Campana de gasos	700	0.2	140
Balances	1	150	150
Duròmetre	10	25	250
Assaig B3B	15	25	375
Equip EIS	60	5	300

*Personal*

**Tabla 3 Pressupost vinculat al personal**

Personal	Quantitat (h)	Preu (€/h)	Cost (Quantitat x Preu)
Enginyer Junior	1.000	8	8.000
Doctorant	200	22	4.400
Doctora (Directora)	10	50	500
Tècnics (formacions i ajudes)	5	25	125

*Resum*

**Tabla 4 Pressupost total**

Concepte	Cost (€)
Material	1.725
Maquinària	8.305
Personal	13.025
Overhead UPC (15%)	3.458,25
Total	26.513,25





## Bibliografia

- [1] H. E. Exner, "Physical and chemical carbides," *Metall. Rev.*, vol. 24, no. 4, pp. 149–173, 1979.
- [2] J. R. Davis, "Tool Materials: Cemented Carbides," *ASM Spec. Handbook, ASM Int. Mater. Park. USA*, pp. 36–58, 1998.
- [3] E. A. Roebuck, B. Almond, "Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals," *Int. Mater. Rev.*, vol. 33, pp. 90–110, 1988.
- [4] Sandvik, "Comprender el metal duro." .
- [5] C. D, "Comportamiento mecánico de carburos cementados WC-C," 2012.
- [6] "The Wear Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Hardmetals from Nanoscale up to the Macroscopic Scale," 2009.
- [7] V.A. Tracey, "Nickel in Hardmetals," *J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 11, pp. 137–139, 1992.
- [8] G. F. G. Laurent, "Corrosión en los carburos cementados," 2018.
- [9] G. F. M. Serra, Y. Zheng, "Influència del pH en el comportament a corrosió del metall dur," 2018.
- [10] C. A. E. Wentzel, "Erosion-corrosion resistance of tungsten carbides hard metals with different binder compositions," *Wear*, vol. 1, pp. 63–69, 1994.
- [11] J. G. C. Barbatti, F. Sket, "Influence of binder metal and surface treatment on the corrosion resistance of (W,Ti)C-based hardmetals," 2006.
- [12] A. D. A. Rajabi, M. Ghazali, "Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet- A review."
- [13] J.D. Voorhies, "Electrochemical and chemical corrosion of tungsten carbide (WC)," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, pp. 219–222, 1972.
- [14] W. T. L. Zhang, Y. Chen, Q. I. Wan, Z. T. Liu, Ji-Fei, "Electrochemical corrosion behaviours of straight WC-Co alloys: Exclusive variation in grain size and aggressive media," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, pp. 70–77, 2016.
- [15] C. R. Tomlinson, W. J., Linzell, "Anodic polarization and corrosion of cemented carbides with cobalt and nickel binders," *J. Mater. Sci.*, vol. 23, pp. 918–924, 1988.
- [16] S. Pugsley, V.A., Korn, G. Luyckx, "The influence of a corrosive wood-cutting environment on the mechanical properties of hardmetal tools," *International J. Refract. Met. Hard Met.*, vol. 19, pp. 311–318, 2001.
- [17] L. L. J.J. Roa, E. Jimenez-Piqué, C. Verge, J.M. Tarragó, A. Mateo, J. Fair, "Intrinsic hardness of

constitutive phases in WC-Co composites: Nanoindentation testing, statistical analysis, WC crystal orientation effects and flow stress for the constrained metallic binder,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, pp. 3419–3425, 2015.

- [18] Y. Zheng, “Effect of corrosion-induced damage in mechanical contact response of cemented carbides,” 2018.
- [19] Y. Zheng, “Evaluation of contact damage in corrosion affected zone of cemented carbides,” 2018.
- [20] S. Swapp, “Integrating Research and Education-moving research into geoscience courses-SEM,” 2012.
- [21] J. M. P. F. Javier Gil Mur, “Metalografía,” *UPC*, 2005.
- [22] D. K. Shetty, “No Title,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, pp. 1873–1882, 1985.
- [23] Y. Torres, “No Title,” *Mater. Des.*, vol. 55, pp. 851–856, 2014.
- [24] J.M. Tarragó, G. Fargas, L. Isern, S. Dorvlo, E. Tarres, C.M. Müller, E. Jiménez-Piqué, L. Llanes, “Microstructural influence on tolerance to corrosion-induced damage in hardmetals,” *Mater. Des.*, vol. 111, pp. 36–43, 2016.
- [25] C. A. P. D. E. L. Estat, “Boletín oficial del estado,” pp. 1–53, 2011.

## Annex A



### Ficha de Datos de Seguridad Según Reglamento (UE) 830/2015

#### 1020 Acido Clorhídrico 37%

##### 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

###### 1.1 Identificador del producto

Denominación:  
Acido Clorhídrico 37%

**Sinónimo:**  
Acido Hidroclórico, Acido Muriático

**N° de Registro REACH:** 01-2119484862-27-XXXX

###### 1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos: para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.

###### 1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad:

PANREAC QUIMICA S.L.U.  
C/Garraf 2  
Polígono Pla de la Bruguera  
E-08211 Castellar del Vallès  
(Barcelona) España  
Tel. (+34) 937 489 400

e-mail: [product.safety@panreac.com](mailto:product.safety@panreac.com)

###### 1.4 Teléfono de emergencia:

Tel 24h Panreac Química S.L.U. +(34)937 489 499  
Tel Centro de información toxicológica del INTCF +(34)91 562 04 20

## 2. Identificación de los peligros

### 2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla.

Corr. met. 1  
Corr. cut. 1B  
STOT única 3

### 2.2 Elementos de la etiqueta:

#### Pictogramas de peligrosidad



#### Palabra de advertencia

Peligro

#### Indicaciones de peligro

H290 Puede ser corrosivo para los metales.  
H335 Puede irritar las vías respiratorias.  
H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

#### Consejos de prudencia

P234 Conservar únicamente en el recipiente original.  
P390 Absorber el vertido para que no dañe otros materiales.  
P406 Almacenar en un recipiente resistente a la corrosión / con revestimiento interior resistente.  
P264 Lavarse...concienzadamente tras la manipulación.  
P280 Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección.  
P302+P352 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.

### 2.3 Otros peligros:

No existen más datos relevantes disponibles.



Ficha de Datos de Seguridad  
Según Reglamento (UE) 830/2015

**1694 Sodio Hidróxido 0,1 mol/l \*(0,1N)**

**1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa**

**1.1 Identificador del producto**

Denominación:

Sodio Hidróxido 0,1 mol/l \*(0,1N)

**Sinónimo:**

Lejía de Sosa

**N° de Registro REACH:** No hay disponible un número de registro para esta sustancia, ya que la sustancia o su uso están exentos del registro; según el Artículo 2 de la normativa REACH (CE) nº 1097/2006, el tonelaje anual no requiere registro, dicho registro está previsto para una fecha posterior o se trata de una mezcla.

**1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados**

Usos: para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.

**1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad:**

PANREAC QUIMICA S.L.U.

C/Garraf 2

Polígono Pla de la Bruguera

E-08211 Castellar del Vallès

(Barcelona) España

Tel. (+34) 937 489 400

e-mail: [product.safety@panreac.com](mailto:product.safety@panreac.com)

**1.4 Teléfono de emergencia:**

Tel 24h Panreac Química S.L.U. +(34)937 489 499

Tel Centro de información toxicológica del INTCF +(34)91 562 04 20



### 3. Composición/información sobre los componentes

#### 3.1 Sustancias

Solución acuosa

Denominación: Sodio Hidróxido 0,1 mol/l \*(0,1N)

Fórmula: NaOH M.= 40,00 CAS [1310-73-2]

Número CE (EINECS): 215-185-5

#### 3.2 Mezclas

##### 0001: Sodio Hidróxido lentejas

Fórmula: NaOH M.= 40,00 CAS [1310-73-2]

Número CE (EINECS): 215-185-5

Número de índice CE: 011-002-00-6

Nº de Registro REACH: 01-2119457892-27-XXXX

**Contenido:** >= 0,1 % <= 1 %

Corr. cut. 1A

Corr. met. 1

#### Pictogramas de peligrosidad



#### Palabra de advertencia

Peligro

#### Indicaciones de peligro

H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

H290 Puede ser corrosivo para los metales.



Ficha de Datos de Seguridad  
Según Directiva 2001/58/CE



121659 Sodio Cloruro PA

1. Identificación de la sustancia/preparado y de la sociedad o empresa

1.1 Identificación de la sustancia o del preparado

Denominación:

Sodio Cloruro

1.2 Uso de la sustancia o preparado:

Para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.

1.3 Identificación de la sociedad o empresa:

PANREAC QUIMICA, S.A.U. C/Garraf, 2 E-08211 Castellar del Vallès

(Barcelona) España Tel.:(+34) 937 489 400

Urgencias:

Número único de teléfono para llamadas de urgencia: 112 (UE)

Tel.:(+34) 937 489 499

2. Composición/Información de los componentes

Denominación: Sodio Cloruro

Fórmula: NaCl M=58,44 CAS [7647-14-

5]

Número CE (EINECS): 231-598-3

3. Identificación de los peligros

Sustancia no peligrosa según Directiva

67/548/CEE.

